

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 644**

51 Int. Cl.:

<b>C08J 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/02</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/04</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/10</b>	(2006.01)
<b>C08F 220/18</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/08</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2015 PCT/EP2015/056542**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2015 E 15712615 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 3126432**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados**

30 Prioridad:

**04.04.2014 EP 14163584**

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

**16.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JIMENEZ GARCIA, LUCIA;  
MICHL, KATHRIN;  
HENNIG, INGOLF;  
CHA, KITTY CHIH-PEI y  
SCHWAB, MATTHIAS GEORG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 663 644 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

Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados

Es objetivo de la presente invención un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato granular y/o fibroso, que se caracteriza porque una dispersión PG acuosa, fabricada de

5 a) una dispersión acuosa de polimerizado, cuyo polimerizado en dispersión exhibe una temperatura  $T_g$  de transición vítrea, y

b) una dispersión acuosa de grafeno,

10 en la que la fracción en peso de grafeno es  $\geq 0,01$  y  $\leq 20$  partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado en dispersión (sólido/sólido), es aplicada sobre el sustrato granular y/o fibroso, dado el caso se da forma al sustrato granular y/o fibroso tratado con la dispersión PG acuosa y a continuación el sustrato granular y/o fibroso así tratado es sometido a una temperatura  $T > T_g$  en una etapa de secado.

15 Los procedimientos para la fabricación de un cuerpo moldeado de sustratos granulares y/o fibrosos, en particular vellones de fibra, son familiares para los expertos. Al respecto, la fabricación del cuerpo moldeado ocurre por regla general de modo que sobre el sustrato granular y/o fibroso se aplica un sistema acuoso de aglutinante o se incorpora en el vellón de fibra, después de ello el sustrato granular y/o fibroso o vellón de fibra así tratado es moldeado y a continuación el sustrato granular y/o fibroso o vellón de fibra así obtenido es sometido a una etapa de tratamiento térmico.

20 Por razones de costo, en el pasado se usaron múltiples aglutinantes, que contienen agentes de entrecruzamiento que escinden formaldehído. Los novedosos sistemas de aglutinante escinden formaldehído sea durante el procesamiento o en el uso del cuerpo moldeado obtenido.

De este modo, a partir del documento de EEUU US-A 4.076.917 se conocen aglutinantes que contienen como agente de entrecruzamiento polimerizados y  $\beta$ -hidroxialquilamidas, que contienen ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos. Es una desventaja la fabricación relativamente costosa de las  $\beta$ -hidroxialquilamidas.

25 A partir del documento EP-A-445578 se conocen planchas de materiales finamente divididos, como por ejemplo fibras de vidrio, en los cuales mezclas de ácidos policarboxílicos de alto peso molecular alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes, actúan como aglutinantes.

30 A partir del documento EP-A-583086 se conocen aglutinantes acuosos libres de formaldehído para la fabricación de vellones de fibra, en particular vellones de fibra de vidrio. Los aglutinantes contienen un ácido policarboxílico con por lo menos dos grupos carboxílicos y dado el caso también grupos anhídrido, así como un poliol. Estos aglutinantes requieren un acelerador de reacción que contiene fósforo, para alcanzar una resistencia suficiente de los vellones de fibra de vidrio. Se puntualiza que puede renunciarse a la presencia de un acelerador de reacción así, sólo cuando se usa un poliol reactivo. Como polioles altamente reactivos se mencionan  $\beta$ -hidroxialquilamidas.

El documento EP-A-651088 describe los correspondientes aglutinantes para sustratos de fibra de celulosa. Estos aglutinantes contienen obligatoriamente acelerador de reacción que contiene fósforo.

35 El documento EP-A-672920 describe agentes de recubrimiento, de impregnación o aglutinantes libres de formaldehído, que contienen un polimerizado que está constituido de 2 a 100 % en peso de un ácido o un anhídrido con insaturación etilénica como comonomero y por lo menos un poliol. Los polioles son derivados sustituidos de triazina, triazintriona, benceno o ciclohexilo, en los que los radicales de poliol se encuentran siempre en posición 1, 3, 5 de los anillos mencionados. A pesar de una elevada temperatura de secado, con estos  
40 aglutinantes sobre vellones de fibra de vidrio se alcanzan sólo bajas resistencias al rasgado en húmedo.

45 El documento DE-A-2214450 describe un copolimerizado, que está constituido por 80 a 99 % en peso de etileno y 1 a 20 % en peso de anhídrido maleico. El copolimerizado es usado, junto con un agente de entrecruzamiento, en forma de polvo o en dispersión en un medio acuoso, para el recubrimiento de superficies. Como agente de entrecruzamiento se usa un polialcohol que contiene grupos amino. Sin embargo, para causar un entrecruzamiento, tiene que calentarse hasta 300 °C.

50 A partir del documento de EEUU US-A 5.143.582 se conoce la fabricación de materiales de vellón estables al calentamiento, usando un aglutinante que tiene curado térmico, estable al calentamiento. El aglutinante es libre de formaldehído y es obtenido mediante mezcla de un polímero que exhibe grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido carboxílico o grupos sal de ácido carboxílico y un agente de entrecruzamiento. El agente de entrecruzamiento es una  $\beta$ -hidroxialquilamida o un polímero o copolímero de ella. El polímero que puede entrecruzarse con la  $\beta$ -hidroxialquilamida está constituido por ejemplo por ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, sales de ácidos

mono- o dicarboxílicos insaturados o anhídridos insaturados. Se obtienen polímeros que presentan autocurado, mediante copolimerización de las  $\beta$ -hidroxialquilamidas con monómeros que contienen grupos carboxilo.

5 En el documento de EEUU US-A 2004/82689 se divulgan aglutinantes acuosos libres de formaldehído para la fabricación de vellones de fibra, en particular vellones de fibra de vidrio, los cuales consisten esencialmente en un ácido policarboxílico polimérico, un poliol y un derivado de imidazolina. Los vellones de fibra involucrados obtenidos deberían exhibir una absorción reducida de agua. Se divulgan de manera no específica tanto polioles que contienen nitrógeno como también libres de nitrógeno, en los que sin embargo se describe como preferida en particular la trietanolamina que contiene nitrógeno. Como derivados específicos de imidazolina se mencionan productos de reacción de un ácido graso con aminoetiletanolamina o dietilentriamina. Las composiciones de aglutinante acuosas divulgadas contienen un acelerador de reacción que contiene fósforo.

10 De acuerdo con el documento WO 99/09100 se divulgan composiciones curables por vía térmica y su uso como aglutinantes libres de formaldehído, para la fabricación de cuerpos moldeados, las cuales contienen en forma de copolímero aparte de una alcanolamina con al menos dos grupos OH, un polimerizado 1, el cual contiene  $\leq 5\%$  en peso y otro polimerizado 2, el cual contiene  $\leq 15\%$  en peso de un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica  $\alpha, \beta$ .

15 Además, el documento WO10/34645 divulga un sistema aglutinante acuoso para sustratos granulares y/o fibrosos, que como componente eficaz contienen en forma de copolímero un polimerizado 1, que contiene  $\geq 5,5\%$  en peso y  $\leq 20\%$  en peso de un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica  $\alpha, \beta$ , en forma de copolímero un polimerizado 2, que contiene  $\geq 40\%$  en peso de un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica  $\alpha, \beta$  y un compuesto de poliol con al menos dos grupos hidroxilo.

20 En el documento EP-A 1005508 se divulgan aglutinantes acuosos para sustratos granulares y/o fibrosos, que consisten en al menos un polimerizado en dispersión, el cual contiene en forma de copolímero menos de  $5\%$  en peso de monómeros ácidos, un polimerizado ácido, el cual contiene en forma de copolímero más de  $40\%$  en peso de monómeros ácidos y una alcanolamina con al menos dos grupos hidroxilo.

25 El documento EP-A 1240205 divulga aglutinantes acuosos para sustratos granulares y/o fibrosos, que comprenden polimerizados en dispersión, los cuales fueron obtenidos en presencia de un polímero ácido específico, mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales.

30 De acuerdo con el documento EP-A 1448733 se describen sistemas aglutinantes acuosos que curan por vía térmica, que contienen un polimerizado en emulsión, un polímero ácido, un compuesto de óxido mono- o multifuncional así como adicionalmente un poliol o una alcanolamina con al menos dos grupos hidroxilo.

El documento EP-A 2328972 divulga un aglutinante acuoso para sustratos granulares y/o fibrosos, que comprende como componente esencial un polimerizado en dispersión, que contiene en forma de copolímero  $5,5$  a  $20\%$  en peso de un monómero de ácido carboxílico, un polímero ácido y un compuesto de poliol con al menos dos grupos hidroxilo.

35 En el documento WO 2011/29810 se describen polimerizados en dispersión como aglutinantes para sustratos granulares y/o fibrosos, los cuales contienen obligatoriamente en forma de copolímero acrilamida y/o metacrilamida, al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica y al menos un monómero que tiene grupos oxiranilo u oxetanilo.

40 De acuerdo con el documento WO 2012/117017 se describen aglutinantes para sustratos granulares y/o fibrosos los cuales, aparte de un compuesto de sacárido, exhiben aún un polimerizado en dispersión constituido de manera específica, con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $\geq 5$  y  $\leq 35$  °C.

45 En el documento WO 2010/86176 se divulga un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados que conducen la electricidad, según el cual en un medio acuoso se dispersa óxido de grafito con ayuda de un agente dispersante y a continuación mediante reducción se transforma en una dispersión acuosa de grafeno, se mezcla esta dispersión acuosa de grafeno con una dispersión acuosa de polimerizado y de esta mezcla se elimina el agua, entonces se calienta la mezcla remanente de grafeno/polímero hasta la licuefacción del polímero en dispersión y se lleva hasta la forma deseada la masa líquida obtenida y después de ello finalmente se enfría. No se informa ni se divulga el uso de una mezcla de grafeno/polimerizado en dispersión como aglutinante para sustratos granulares y/o fibrosos.

50 De manera análoga, en el documento WO 2011/144321 se divulga un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados que conducen la electricidad, según el cual se mezcla una dispersión acuosa de grafeno con una dispersión acuosa de polimerizado y se elimina el agua de esta mezcla, entonces se calienta la mezcla remanente de grafeno/polímero hasta la licuefacción del polímero en dispersión y se lleva la masa líquida obtenida

hasta la forma deseada y a continuación de ello se enfría. No se informa ni se divulga en el uso de una mezcla de grafeno/polimerizado en dispersión como aglutinante para sustratos granulares y/o fibrosos.

Es una desventaja de los procedimientos conocidos para la fabricación de cuerpos moldeados a base de sustratos granulares y/o fibrosos, que los cuerpos moldeados obtenidos usando aglutinantes conocidos no exhiben en absoluto o exhiben una conductividad eléctrica extremadamente baja. Sin embargo, una conductividad eléctrica del cuerpo moldeado es de múltiples ventajas en su fabricación, su procesamiento o su uso final, como por ejemplo coberturas antiestáticas para pisos.

Por ello, fue objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de sustratos granulares y/o fibrosos, el cual hará accesibles cuerpos moldeados que conducen la electricidad, mediante el uso de un sistema específico de aglutinante.

En consecuencia, se halló el procedimiento descrito inicialmente.

Un componente esencial de la dispersión PG acuosa usada en el procedimiento de acuerdo con la invención, es una dispersión acuosa de polimerizado, cuyo polimerizado en dispersión exhibe una temperatura Tg de transición vítrea.

Al respecto, se entiende por una dispersión acuosa de polimerizado un sistema fluido, que como fase dispersa en medio acuoso contiene un ovillo de polimerizado que consiste en varias cadenas de polimerizado entrelazadas una dentro de otra, la denominada matriz de polímero, y/o partículas de polímero constituidas por estructuras de polimerizado entrecruzadas (polimerizado en dispersión) que se encuentra en distribución dispersa. El promedio de diámetro de la partícula de polimerizado en dispersión está por regla general en el intervalo de 10 a 2.000 nm.

Como polimerizados en dispersión entran en consideración en el marco de la presente invención, todos los polimerizados de ocurrencia natural y/o fabricados de modo sintético, que exhiben una temperatura Tg de transición vítrea. Como ejemplos de polimerizados en dispersión a base de sustancias naturales se mencionan nitrocelulosa, ésteres de celulosa, colofonia y/o goma laca. Entre los polimerizados en dispersión fabricados de modo sintético se mencionan como ejemplo productos de policondensación, como por ejemplo resinas alquídicas, poliésteres, poliamidas, resinas de silicona y/o resinas epóxicas así como productos de poliadición, como por ejemplo poliuretanos. Sin embargo, los productos de poliadición son preferiblemente polimerizados, que están constituidos en forma de copolímero por compuestos con insaturación etilénica. La fabricación de estos compuestos de poliadición ocurre por regla general mediante polimerización de compuestos con insaturación etilénica, familiar para los expertos, catalizada por complejos metálicos, catalizada por aniones, catalizada por cationes y de modo particularmente preferido mediante catálisis por radicales.

La polimerización de compuestos con insaturación etilénica catalizada por radicales es familiar para los expertos y ocurre en particular de acuerdo con el método de la polimerización sin solvente por radicales, en emulsión, en solución, por precipitación o suspensión, en la que sin embargo se prefiere en particular la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales.

La ejecución de polimerizaciones de compuestos con insaturación etilénica (monómeros) en emulsión iniciada por radicales en un medio acuoso, es descrita frecuentemente y por ello es suficientemente conocida por el experto [véase para ello Emulsionspolymerization en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 ss. (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 ss. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 ss. (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion polymerization, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer, Berlín (1969)]. La polimerización por emulsión acuosa iniciada por radicales ocurre comúnmente de modo que se distribuyen de modo disperso en el medio acuoso los monómeros, 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 se reduce en las dispersiones acuosas de polimerizado obtenidas, el contenido residual de monómeros que no reaccionaron, mediante métodos químicos y/o físicos así mismo conocidos por los expertos [véanse 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 mediante dilución o concentración hasta un valor deseado o se agregan a la dispersión acuosa de polimerizado otros aditivos corrientes, como por ejemplo aditivos de modificación de la espuma o de viscosidad. La fabricación de una dispersión acuosa de polimerizado usada de acuerdo con la invención se diferencia de esta forma general de operar, solamente en que el tipo y cantidad los monómeros son elegidos de modo que los polimerizados en dispersión formados exhiben una temperatura Tg de transición vítrea. Al respecto, es evidente que para la fabricación de los polimerizados en dispersión en el marco del presente documento, también deberían estar incluidas las formas de operar de semilla, etapas y gradiente,

familiares para los expertos.

Como monómeros entran en consideración en particular de manera simple los monómeros que pueden formar polímeros por radicales, como por ejemplo etileno, monómeros vinilaromáticos, como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, halogenuros 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 etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$  que exhiben 3 a 6 átomos de C, como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, con alcanoles 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-butil ésteres de ácido fumárico y ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$ , como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico así como dienos conjugados  $C_{4-8}$ , como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, respecto a la cantidad de todos los compuestos con insaturación etilénica (cantidad total de monómeros) usada para la fabricación del polimerizado en dispersión, combinan una fracción de  $\geq 50$  % en peso, preferiblemente  $\geq 80$  % en peso y en particular preferiblemente  $\geq 90$  % en peso. Como una regla, estos monómeros exhiben en agua a condiciones normales [20 °C, 1 atm (= 1,013 bar absolutos)] solamente una moderada a baja solubilidad.

Son monómeros que bajo las condiciones mencionadas anteriormente exhiben una elevada solubilidad en agua, aquellos que contienen al menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión o al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio con protón o alquilo en el nitrógeno. Como ejemplos se mencionan ácidos mono y dicarboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$  y sus amidas, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, 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 previamente mencionados están presentes solamente como monómeros que modifican, en cantidades de  $\leq 10$  % en peso y preferiblemente  $\leq 5$  % en peso, referidas a la cantidad total de monómeros.

Los monómeros, que comúnmente elevan la resistencia interna de formaciones de película de la matriz de polímero, exhiben normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxil, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles no conjugados con insaturación etilénica. 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, son particularmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$ , entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles no conjugados, con insaturación etilénica, 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 esta relación, son de particular importancia también los hidroxialquil  $C_{1-8}$  ésteres de ácido metacrílico y ácido acrílico como n-hidroxietil-, n-hidroxipropil- o n-hidroxibutilacrilato y -metacrilato así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acetilacetoxietilacrilato o -metacrilato. Frecuentemente se usan los monómeros previamente mencionados en cantidades  $\leq 5$  % en peso, sin embargo preferiblemente en cantidades  $\leq 3$  % en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de monómeros.

De acuerdo con la invención se usan ventajosamente dispersiones acuosas de polimerizado, cuyos polimerizados en dispersión contienen en forma de copolímero

$\geq 50$  y  $\leq 99,9$  % en peso de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con alcanoles que exhiben 1 a 12 átomos de C y/o estireno,

o

$\geq 40$  y  $\leq 99,9$  % en peso de estireno y/o butadieno,

o

$\geq 50$  y  $\leq 99,9$  % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno,

o

≥ 40 y ≤ 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.

En particular se usan de manera ventajosa de acuerdo con la invención aquellas dispersiones acuosas de polimerizado, cuyos polimerizados en dispersión contienen en forma de copolímero

5 ≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico que exhibe 3 a 6 átomos de C con una insaturación etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$  y/o su amida, y

≥ 50 y ≤ 99,9 % en peso de al menos un éster de ácido acrílico y/o metacrílico con alcanoles que exhiben 1 a 12 átomos de C y/o estireno,

o

10 ≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico que exhibe 3 a 6 átomos de C con una insaturación etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$  y/o su amida, y

≥ 40 y ≤ 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno,

o

≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico que exhibe 3 a 6 átomos de C con una insaturación etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$  y/o su amida, y

15 ≥ 50 y ≤ 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno,

o

≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico que exhibe 3 a 6 átomos de C con una insaturación etilénica  $\alpha$ ,  $\beta$  y/o su amida, y

≥ 40 y ≤ 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.

20 La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales para la preparación de los polimerizados en dispersión 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, 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 pueden ser tanto peróxidos como también compuestos azo. Evidentemente entran en consideración también sistemas iniciadores redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o di-metales alcalinos o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio, potasio o amonio o peróxidos orgánicos, como alquilhidroperóxidos, por ejemplo tert.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o di-cumilperóxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-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 iniciadores redox. Como agentes oxidantes para sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como correspondientes agentes reductores pueden usarse compuestos de azufre con bajos estados de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, formaldehidossulfoxilatos, por ejemplo formaldehidossulfoxilato de potasio y/o sodio, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfinicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato de amonio e hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles, como ácido dihidroximaleico, benzoina y/o ácido ascórbico así como sus sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.

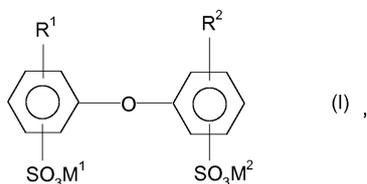
45 Comúnmente, para la preparación de los polimerizados en dispersión mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, se usan agentes auxiliares dispersantes, que mantienen distribuidas de modo dispersas en la fase acuosa tanto las gotitas de monómeros como también partículas de polimerizado y de este modo garantizan la estabilidad de las dispersiones acuosas generadas de los polimerizados en dispersión. Como tal, entran en consideración tanto los coloides protectores usados comúnmente para la ejecución de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales, como también emulsificantes.

50 Son coloides protectores adecuados por ejemplo copolimerizados que contienen polivinilalcoholes, derivados de celulosa o 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 detallada descripción de otros coloides protectores adecuados. Evidentemente pueden usarse también mezclas de emulsificantes y/o coloides protectores. Preferiblemente como agentes auxiliares dispersantes se usan exclusivamente emulsificantes, cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides protectores, están comúnmente por debajo de 1.000.

5 Pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso del uso de mezclas de sustancias con actividad superficial, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles, lo cual en caso de duda puede ser revisado mediante pocos ensayos previos. En general, los emulsificantes aniónicos son mutuamente compatibles y lo son con emulsificantes no iónicos. Lo mismo es válido también para emulsificantes catiónicos, mientras usualmente los emulsificantes aniónicos y catiónicos no son mutuamente compatibles. Son  
10 emulsificantes convencionales por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50; radical alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>) así como sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de EO: 4 a 30, radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>). En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare  
15 Stoffe, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961 se encuentran otros emulsificantes adecuados.

Como sustancias con actividad superficial han probado ser adecuados además compuestos de la fórmula general I



20 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan átomos de H o alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> y no son simultáneamente átomos de H, y M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> pueden ser iones metálicos alcalinos y/o iones de amonio. En la fórmula general (I), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son ambos simultáneamente átomos de H. M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son preferiblemente sodio, potasio o amonio, en los que se prefiere particularmente sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos (I), en los cuales M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son sodio, R<sup>1</sup> es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R<sup>2</sup> es un átomo de H o  
25 R<sup>1</sup>. Frecuentemente se usan mezclas técnicas que exhiben una proporción de 50 a 90 % en peso del producto con un grupo alquilo, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la compañía Dow Chemical Company). Por ejemplo, a partir del documento USA 4269749 se conocen en general los compuestos (I), y son obtenibles en el comercio.

De modo ventajoso, para la preparación de los polimerizados en dispersión mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, se usan agentes auxiliares dispersantes no iónicos y/o aniónicos. Sin embargo  
30 pueden usarse también agentes auxiliares dispersantes catiónicos.

Por regla general, la cantidad de agentes auxiliares dispersantes usados es de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 1 a 3 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros. Frecuentemente es conveniente, cuando una parte o la totalidad de la cantidad del agente auxiliar dispersante es añadida al medio acuoso de reacción, antes del inicio de la polimerización por radicales. Además, puede añadirse al medio acuoso de reacción una parte  
35 o la totalidad de la cantidad del agente auxiliar dispersante, de manera ventajosa también conjuntamente con los monómeros, en particular en forma de una emulsión acuosa de monómeros, durante la polimerización.

Comúnmente se usan compuestos que transfieren cadenas de radicales, para reducir o controlar el peso molecular del polimerizado A accesible mediante una polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. Al respecto, están para el uso esencialmente compuestos alifáticos y/o aralifáticos halogenados, como por ejemplo cloruro de  
40 n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonantol y sus compuestos isoméricos, n-decantol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, como bencenotiol, orto-,  
45 meta-, o para-metilbencenotiol, así como todos los otros compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos

insaturados como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que pueden ser retirados fácilmente, como por ejemplo tolueno. Sin embargo, también es posible usar mezclas de compuestos que transfieren cadenas de radicales previamente mencionados, que no se perturban.

- 5 Las cantidades de los compuestos que transfieren cadenas de radicales usadas opcionalmente en la preparación de los polimerizados en dispersión mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, están por regla general en < 5 % en peso, frecuentemente < 3 % en peso y usualmente < 1 % en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de monómeros.

10 Aparte del modo de fabricación que no usa semilla, para el ajuste del tamaño de partícula de polimerizado, la polimerización en emulsión para la preparación de los polimerizados en dispersión 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 (véanse 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, para el procedimiento de operación semicontinua el estado de la técnica recomienda colocar previamente en el recipiente de polimerización, una dispersión de semilla de polimerizado definida finamente dividida y entonces realizar la polimerización de los monómeros en presencia de los látex de semilla. Para ello, las partículas de semilla de polimerizado actúan como "núcleos de polimerización" y desactivan la formación de partículas de semilla de polímero y el crecimiento de partículas de polimerizado. Durante la polimerización en emulsión puede añadirse otro látex de semilla directamente al reactor de polimerización. Mediante ello se alcanzan amplias distribuciones de tamaño de las partículas de polimerizado, lo cual es deseado frecuentemente en particular en dispersiones de polimerizado con elevado contenido de sólidos (para ello véase por ejemplo el documento DE-A 4213965). En lugar de la adición de un látex definido de semilla, éste puede ser generado también in situ. Para ello se coloca previamente por ejemplo una cantidad parcial de los monómeros usados para la polimerización y del iniciador por radicales junto con una cantidad parcial o total de emulsificante y se calienta a temperatura de reacción, con lo cual surge una semilla de polímero relativamente finamente dividida. A continuación, en el mismo recipiente de polimerización se ejecuta la verdadera polimerización de acuerdo con el procedimiento de alimentación (véase también el documento DE-A 4213965).

30 De manera ventajosa, la preparación de los polimerizados en dispersión ocurre mediante 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 mayor a 101,325 kPa (absoluta). Preferiblemente la polimerización de monómeros fácilmente volátiles como etileno, butadieno o cloruro de vinilo, es ejecutada bajo presión elevada. Al respecto, la presión puede tomar valores de 120, 150, 200, 500, 35 1.000, 1.500 kPa (sobrepresión) o aún mayores. Si las polimerizaciones en emulsión son ejecutadas a presión reducida, se ajustan presiones de 95 kPa, frecuentemente de 90 kPa y usualmente 85 kPa (absoluta). De manera ventajosa se ejecuta la polimerización acuosa por radicales a 101.325 kPa (= presión atmosférica) bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

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

45 Los polimerizados en dispersión usados de acuerdo con la invención pueden exhibir en principio temperaturas T<sub>g</sub> de transición vítrea en el intervalo de ≥ -10 y ≤ 100 °C. De manera ventajosa, los polimerizados en dispersión exhiben una temperatura T<sub>g</sub> de transición vítrea en el intervalo de ≥ 10 y ≤ 80 °C y de manera ventajosa en el intervalo ≥ 15 y ≤ 60 °C. en el marco de este documento, se entiende por temperatura T<sub>g</sub> de transición vítrea, a la temperatura de punto medio de acuerdo con ASTM D 3418-12, determinado mediante termoanálisis diferencial (DSC; 20 K/min) [véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992 y Zosel in Farbe y Lack, 82, páginas 125 a 134, 1976].

50 Además, es de importancia también 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 como máximo débilmente entrecruzados, puede ser estimada con buena aproximación mediante la siguiente ecuación

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

55 en la que x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, ..., x<sub>n</sub> significan la fracción de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub>, ..., T<sub>gn</sub> significan las

temperaturas de transición vítrea de los respectivos homopolimerizados constituidos sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolimerizados de la mayoría de los monómeros con insaturación etilénica son conocidas (o pueden ser determinadas de manera sencilla experimentalmente de modo de por sí conocido) y están citadas por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1<sup>a</sup> ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2<sup>a</sup> ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3<sup>a</sup> ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992.

Los polimerizados acuosos en dispersión accesibles mediante polimerización en emulsión, exhiben en forma de sus dispersiones acuosas usualmente un contenido de sólidos de polimerizado de  $\geq 10$  y  $\leq 70$  % en peso, frecuentemente  $\geq 20$  y  $\leq 65$  % en peso y usualmente  $\geq 25$  y  $\leq 60$  % en peso, referidos en cada caso a la dispersión acuosa de polimerizado.

Con particular ventaja los polimerizados en dispersión están presentes en forma de partículas con un promedio de diámetro de partícula  $\geq 10$  y  $\leq 1.000$  nm, ventajosamente  $\geq 30$  y  $\leq 600$  nm y de modo particular ventajosamente  $\geq 50$  a  $\leq 400$  nm, determinado de acuerdo con el método de dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321; promedio z acumulado).

Evidentemente, se preparan también dispersiones acuosas de polimerizado en dispersión en principio en forma de las denominadas dispersiones secundarias de polimerizado (para la preparación fundamental de dispersiones secundarias de polimerizado véase por ejemplo Eckersley et al., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chemistry, 1977, 38(2), páginas 630, 631, US-A 3360599, US-A 3238173, US-A 3726824, US-A 3734686 o US-A 6207756). Al respecto, la preparación de dispersiones acuosas secundarias ocurre por regla general de modo que los polimerizados en dispersión preparados de acuerdo con el método de polimerización sin solvente o en solución, son disueltos en un solvente orgánico adecuado y se dispersan en un medio acuoso con formación de (mini)emulsiones acuosas de polímero/solvente. La subsiguiente separación del solvente suministra las correspondientes dispersiones acuosas de polimerizado en dispersión.

De acuerdo con ello, el procedimiento de acuerdo con la invención ocurre de manera ventajosa con dispersiones acuosas de polimerizado, cuyos polimerizados en dispersión exhiben un promedio de diámetro de partícula  $\geq 10$  y  $\leq 1.000$  nm, ventajosamente  $\geq 30$  y  $\leq 600$  nm y de modo particular ventajosamente  $\geq 50$  a  $\leq 400$  nm.

Con particular ventaja, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una dispersión acuosa de polimerizado, cuyo polimerizado está constituido en forma de copolímero por

$\geq 10,0$  y  $\leq 20,0$  % en peso de n-butilacrilato

$\geq 0$  y  $\leq 5,0$  % en peso de N-metilolacrilamida

$\geq 45,0$  y  $\leq 60,0$  % en peso de etilacrilato

$\geq 0$  y  $\leq 5,0$  % en peso de acrilamida y/o metacrilamida

$\geq 20,0$  y  $\leq 40,0$  % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,

en el que las cantidades usadas totalizan 100 % en peso, exhibe una temperatura Tg de transición vítrea  $\geq 20$  y  $\leq 45$  °C y cuyo promedio de tamaño de partícula es  $\geq 100$  y  $\leq 400$  nm.

Otro componente esencial de la dispersión PG acuosa es una dispersión acuosa de grafeno.

Técnicamente se entiende por grafeno a una monocapa de átomos de carbono, que está presente en una estructura bidimensional de panal de abejas (estructura anular hexagonal). Sin embargo, en el marco de la presente invención, el concepto "grafeno" no está limitado exclusivamente a la estructura de panal de abejas de carbono que consiste en una monocapa, sino que comprende también, como se indica en una multiplicidad de publicaciones y como indican muchos productores de grafeno para su producto, un material de carbono que consiste en una mezcla de correspondientes monocapas de carbono, aglomerados recubiertos de dos monocapas de carbono superpuestas (producto de dos capas), y aglomerados recubiertos por tres a diez y algunas veces incluso hasta veinte monocapas de carbono ("grafenos de algunas capas"). La relación de monocapas separadas de carbono y aglomerados de dos o varias monocapas de carbono depende fuertemente del proceso de fabricación o del proveedor. En el marco de la presente invención, el material denominado "grafeno" se caracteriza porque no exhibe preferiblemente ningún reflejo de grafito en el diagrama de difracción Röntgen. La presencia de fracciones de grafito es caracterizada mediante un pico en un ángulo de difracción  $2\theta$  en el intervalo 25 a 30° (valor exacto: 26,3°; con radiación  $\alpha$  Cu K; longitud de onda 0,154 nm). Sin embargo, frecuentemente se mide un reflejo amplio, puesto que las monocapas de carbono exhiben en el grafeno diferentes separaciones de capa. La presencia de un reflejo en este intervalo advierte una exfoliación incompleta y la intensidad de este reflejo hace

posible la determinación de la medida en la exfoliación, es decir la medida de la apertura o la medida de la presencia de monocapas de carbono.

En el sentido de la presente invención el "grafeno" está caracterizado así mismo por una baja densidad aparente, la cual están en el intervalo  $\leq 0,2 \text{ g/cm}^3$ , por ejemplo en el intervalo  $\geq 0,001 \text{ y } \leq 0,2 \text{ g/cm}^3$  o  $\geq 0,003 \text{ y } \leq 0,2 \text{ g/cm}^3$ , ventajosamente en el intervalo  $\leq 0,15 \text{ g/cm}^3$ , por ejemplo en el intervalo  $\geq 0,001 \text{ y } \leq 0,15 \text{ g/cm}^3$  o  $\geq 0,003 \text{ y } \leq 0,15 \text{ g/cm}^3$ , de modo particularmente ventajoso en el intervalo  $\leq 0,1 \text{ g/cm}^3$ , por ejemplo en el intervalo  $\geq 0,001 \text{ y } \leq 0,1 \text{ g/cm}^3$  o  $\geq 0,003 \text{ y } \leq 0,1 \text{ g/cm}^3$ , con particular ventaja en el intervalo  $\leq 0,05 \text{ g/cm}^3$ , por ejemplo en el intervalo  $\geq 0,001 \text{ y } \leq 0,05 \text{ g/cm}^3$  o  $\geq 0,003 \text{ y } \leq 0,05 \text{ g/cm}^3$ , y de modo particularmente ventajoso en el intervalo  $\leq 0,01 \text{ g/cm}^3$ , por ejemplo en el intervalo  $\geq 0,001 \text{ y } \leq 0,01 \text{ g/cm}^3$  o  $\geq 0,003 \text{ y } \leq 0,01 \text{ g/cm}^3$ .

Además, en el sentido de la presente invención el "grafeno" se caracteriza por una muy elevada superficie BET (superficie de Brunauer- Emmett-Teller), la cual está en el intervalo  $\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$ , por ejemplo en el intervalo  $\geq 200 \text{ y } \leq 2.600 \text{ m}^2/\text{g}$  o  $\geq 200 \text{ y } \leq 2.000 \text{ m}^2/\text{g}$  o  $\geq 200 \text{ y } \leq 1.500 \text{ m}^2/\text{g}$  o  $\geq 200 \text{ y } \leq 700 \text{ m}^2/\text{g}$  y ventajosamente en el intervalo  $\geq 300 \text{ m}^2/\text{g}$ , por ejemplo en el intervalo  $\geq 300 \text{ y } \leq 2.600 \text{ m}^2/\text{g}$  o  $\geq 300 \text{ y } \leq 2.000 \text{ m}^2/\text{g}$  o  $\geq 300 \text{ y } \leq 1.500 \text{ m}^2/\text{g}$  o  $\geq 300 \text{ y } \leq 700 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En el sentido de la presente invención, el "grafeno" se caracteriza ventajosamente por una elevada relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno (relación C/O). La relación C/O refleja la medida de la reacción de reducción partiendo de óxido de grafito, el producto de partida corriente para la fabricación de grafeno. La relación C/O es por lo menos  $\geq 3$ , preferiblemente  $\geq 5$ , de modo particular preferiblemente  $\geq 50$ , en particular preferiblemente  $\geq 100$  y con particular ventaja  $\geq 500$ , determinado en cada caso a partir del contenido atómico (en %) de carbono y oxígeno por medio de espectroscopía de fotoelectrones Röntgen (espectroscopía de foto electrones de rayos X).

Por ejemplo en Macromolecules 2010, 43, páginas 6515 a 6530, en el documento WO 2009/126592, en J. Phys. Chem. B 2006, 110, páginas 8535 a 8539, en Chem. Mater. 2007, 19, páginas 5396 a 4404, en American Chemical Society Nano 2008, 2 (3), páginas 463 a 470, en Nano Letters 2010, 10 (12), páginas 4863 a 4868, así como en la literatura citada se describe grafeno utilizable de acuerdo con la invención y su fabricación.

La cantidad de grafeno usada de acuerdo con la invención está en el intervalo de  $\geq 0,01 \text{ y } \leq 20$  partes en peso, ventajosamente  $\geq 0,1 \text{ y } \leq 15$  partes en peso y en particular ventajosamente  $\geq 0,5 \text{ y } \leq 10$  partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado en dispersión.

Con ventaja, la fabricación de la dispersión PG acuosa ocurre de modo que se mezcla una dispersión acuosa de polimerizado con la cantidad correspondiente de una dispersión acuosa de grafeno. Para ello se coloca previamente en un intervalo de temperatura de  $\geq 10 \text{ y } \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$  la cantidad total de la dispersión acuosa de polimerizado y se dosifica lentamente la dispersión acuosa de grafeno bajo mezcla homogénea. Al respecto se respeta en particular que los componentes de la dispersión acuosa de polimerizado (esencialmente polimerizado en dispersión y agente auxiliar de dispersión, como tensioactivo o coloide protector) sean mutuamente compatibles con los componentes de la dispersión acuosa de grafeno (esencialmente grafeno y agente auxiliar de dispersión) y no se presenten reacciones perturbadoras, como en particular coagulación.

La fabricación de una dispersión acuosa de grafeno es familiar para los expertos y ocurre por ejemplo in situ mediante reducción de óxido de grafito en una dispersión acuosa de óxido de grafito, como se divulga por ejemplo en Nature Nanotechnology 3, páginas 101 a 105 así como el documento WO 2010/86176 o el documento WO 2011/144321. Evidentemente también es posible dispersar grafeno en polvo en una solución acuosa de tensioactivo o coloide protector, mediante aporte de energía por medio de ultrasonido. Las dispersiones de grafeno así fabricadas y usadas para la fabricación de las dispersiones PG acuosas exhiben por regla general un contenido de grafeno en el intervalo  $\geq 0,001 \text{ y } \leq 10,0 \%$  en peso, ventajosamente en el intervalo  $\geq 0,01 \text{ y } \leq 5,0 \%$  en peso y en particular ventajosamente en el intervalo  $\geq 0,1 \text{ y } \leq 3,0 \%$  en peso, referido en cada caso a la dispersión acuosa de grafeno.

De acuerdo con ello, la presente invención comprende en una forma de realización también al uso de una dispersión PG acuosa, fabricada de

a) una dispersión acuosa de polimerizado, cuyo polimerizado en dispersión exhibe una temperatura Tg de transición vítrea, y

b) una dispersión acuosa de grafeno

en la que la fracción en peso de grafeno es  $\geq 0,01 \text{ y } \leq 20$  partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado en dispersión (sólido/sólido), como aglutinante para sustratos granulares y/o fibrosos.

Evidentemente, en el marco de la presente invención la dispersión PG acuosa, puede contener aún otras sustancias auxiliares corrientes para los expertos en tipo y forma, como por ejemplo colorantes, aclaradores ópticos, agentes de retención, humectantes, antiespumantes, conservantes, agentes para combatir la mucosidad, plastificantes, agentes antibloqueo, antiestáticos, agentes que dan carácter hidrófobo, etc.

5 Los sustratos granulares y/o fibrosos son familiares para los expertos. De acuerdo con la invención pueden usarse en principio todos los compuestos orgánicos o inorgánicos, naturales y/o sintéticos, granulares y/o fibrosos, cuya extensión más larga en el caso de sustratos granulares es  $\leq 10$  mm, preferiblemente  $\leq 5$  mm y en particular  $\leq 1$  mm y cuyo diámetro más grande en el caso de sustratos fibrosos es  $\leq 1$  mm, preferiblemente  $\leq 0,1$  mm y en particular  $\leq 0,05$  mm.

10 Los sustratos granulares son por ejemplo compuestos con pigmento blanco o coloreado, como en particular dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, óxidos o sulfuros de hierro, cadmio, cromo o plomo así como molibdato de plomo o azul de cobalto, o son materiales de relleno (valor de índice de refracción  $< 1,7$ ), como por ejemplo los materiales de relleno de ocurrencia natural calcita, tiza, dolomita, caolín, talco, mica, tierra de diatomeas, barita o los materiales de relleno preparados por vía sintética como carbonato de calcio o sulfato de bario así como ácido silícico pirógeno.

15 Los sustratos fibrosos son fibras naturales, como fibras vegetales, animales y minerales o fibras químicas preparadas artificialmente a partir de polímeros naturales o sintéticos. Son ejemplos de fibras vegetales fibras de algodón, fibras de cáñamo, fibras de linaza, fibras de yute de Java, fibras de yute, fibras de madera o fibras de sisal. Son ejemplos de fibras animales la lana u otros pelos animales, un ejemplo de fibras minerales es lana mineral, un ejemplo de fibras químicas de origen natural son fibras de viscosa y ejemplos de fibras químicas a base de polímeros sintéticos son las fibras de poliéster, como fibras de politrimetilentereftalato, polietilenaftalato, polietilentereftalato o 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 hexametilendiamina y ácido adípico (Polyamid 66), fibras de poliamida de hexametilendiamina y ácido tereftálico (Polyamid 6T), fibras de poliamida de para-fenilendiamina y ácido tereftálico (aramida) así como fibras minerales, como fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de basalto.

20 Evidentemente, en el marco del presente documento, el concepto de sustrato comprende de manera ventajosa también los vellones de fibra obtenibles a partir de fibras, como por ejemplo los así denominados vellones de fibra compactados mecánicamente, en particular punzonados o vellones de fibra unidos previamente por vía química.

30 En el marco del presente documento, debería entenderse por un vellón de fibra una capa de fibra bidimensional, en el cual fibras de longitud limitada, fibras sinfín o hilos de todo tipo y origen fueron juntados hasta dar un vellón y fueron unidos mutuamente de cualquier forma, en particular mediante compactación mecánica o unión química.

35 Con particular ventaja se usan los vellones de fibra de acuerdo con la invención, los cuales están constituidos de fibras que contienen lignocelulosa, como fibras de algodón, fibras de linaza, fibras de cáñamo, fibras de yute de Java, fibras de yute, fibras de madera y/o fibras de sisal o mezclas de ellas con fibras artificiales termoplásticas, como fibras de poliéster o poliolefina, o vellones de fibra de vidrio.

Los vellones de fibra utilizables de acuerdo con la invención exhiben por regla general un peso superficial de  $\geq 10$  y  $\leq 3.000$  g/m<sup>2</sup>, de manera ventajosa de  $\geq 40$  y  $\leq 2.000$  g/m<sup>2</sup> y de manera particularmente ventajosa de  $\geq 50$  y  $\leq 1.400$  g/m<sup>2</sup>.

40 Es esencial para el procedimiento, que la dispersión PG acuosa sea aplicada de manera homogénea sobre la superficie del sustrato fibroso y/o granular (o que sea incorporada en el vellón de fibra). Al respecto, se elige la cantidad de dispersión PG acuosa de modo que por 100 g de sustrato granular y/o fibroso se usa  $\geq 1$  g y  $\leq 100$  g, preferiblemente  $\geq 2$  g y  $\leq 50$  g y en particular preferiblemente  $\geq 5$  g y  $\leq 30$  g de aglutinante (calculado como la suma de las cantidades totales de polimerizado en dispersión y grafeno, sobre la base de materia seca). La aplicación de la dispersión PG acuosa sobre el sustrato granular y/o fibroso, en particular vellón de fibra es familiar para los expertos y ocurre por ejemplo mediante impregnación o mediante rociamiento del sustrato granular y/o fibroso.

45 Después de la aplicación de la dispersión PG acuosa sobre el sustrato granular y/o fibroso, dado el caso se da forma al sustrato granular y/o fibroso tratado con la dispersión PG acuosa y a continuación el sustrato granular y/o fibroso así tratado es sometido a una etapa de secado a una temperatura T, que es superior a la temperatura T<sub>g</sub> de transición vítrea del polimerizado en dispersión (T > T<sub>g</sub>).

De manera ventajosa, la etapa de secado ocurre a una temperatura T  $\geq$  T<sub>g</sub> + 5 °C y con particular ventaja a una temperatura T  $\geq$  T<sub>g</sub> + 20 °C. Para alcanzar tiempos de secado más cortos puede recurrirse también a temperaturas claramente mayores, como por ejemplo T<sub>g</sub> + 50 °C o T<sub>g</sub> + 100 °C o concretamente T<sub>g</sub> + 150 °C. Al respecto, por

regla general la etapa de secado ocurre hasta obtener peso constante del cuerpo moldeado.

En una forma de realización, deberían estar incluidos también los cuerpos moldeados accesibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

5 Los cuerpos moldeados obtenibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados en particular de manera ventajosa como elementos constituyentes en la construcción de automóviles, como por ejemplo como inserto de puerta, portador de puerta, rodillera, guantera, forro de baúl o revestimiento del asiento trasero, en edificios, como por ejemplo como divisor de habitación, particiones o placas para el techo y muebles como por ejemplo como asientos o espaldares.

10 Los cuerpos moldeados fabricados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, como en particular vellones de fibra compactados exhiben de manera ventajosa una conductividad eléctrica, por eso en su fabricación o su procesamiento posterior, por ejemplo en la fabricación de tejados impermeables, se evita una carga electrostática perturbadora.

La invención debería aclararse mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Ejemplos

15 Como dispersión acuosa de polimerizado se usó una dispersión acuosa de polimerizado al 51% en peso, cuyo polimerizado estaba constituido en forma de copolímero por 18 % en peso de n-butilacrilato, 50 % en peso de etilacrilato, 25 % en peso de acrilonitrilo, 4 % en peso de acrilamida y 3 % en peso de N-metilacrilamida y exhibía una temperatura de transición vítrea de 30 °C (temperatura de punto medio de acuerdo con ASTM D 3418-12, determinada mediante termoanálisis diferencial; rata de calentamiento 20 K/min) y cuyo promedio de diámetro de partícula era 310 nm (determinado de acuerdo con la norma ISO 13 321; promedio z acumulado).

20 Para la fabricación de la dispersión acuosa de polimerizado que contiene grafeno se colocaron previamente a temperatura ambiente (20 a 25 °C) 24,525 partes en peso de agua desionizada, 0,225 partes en peso de Tamol® NN 9401 (producto comercial de la compañía BASF SE) y 0,168 partes en peso de grafeno en un recipiente de mezcla y se dispersó al grafeno bajo enfriamiento por medio de irradiación con ultrasonido por 10 minutos (Ultraschallfinger (UP 400 S H 7)). A continuación de ello se añadieron 5,082 partes en peso de la dispersión acuosa de polimerizado mencionada anteriormente y se mezcló de manera homogénea la mezcla obtenida. Mediante dilución con agua desionizada se ajustó la mezcla obtenida a un contenido total de materia sólida de 3,7 % en peso. La mezcla obtenida es denominada en lo sucesivo licor aglutinante B1.

25 También la dispersión acuosa de polimerizado mencionada anteriormente fue diluida con agua desionizada hasta un contenido de sólidos de 3,7 % en peso. La dispersión acuosa diluida de polimerizado obtenida es denominada en lo sucesivo licor aglutinante V.

#### Prueba técnica de aplicación

30 Para la fabricación de los vellones unidos de fibra se usó como vellón crudo un vellón de fibra de vidrio (28,5 cm de longitud, 27 cm de ancho) con un peso superficial de 53 g/m<sup>2</sup> de la compañía Whatman International Ltd, Springfield Mill, James Whatman Way, Maidstone, Kent ME14 2LE, Inglaterra.

35 Para la aplicación del licor acuoso de aglutinante (impregnación) se condujeron los vellones de fibra de vidrio en dirección longitudinal sobre una banda sinfín de criba PES con una velocidad de curso de banda de 2,0 m por minuto, en cada caso a través de los previamente mencionados licores acuosos de aglutinante B1 y V al 3,7 % en peso. Mediante subsiguiente succión de los licores acuosos de aglutinante se ajustó la aplicación en húmedo a 286 g/m<sup>2</sup> (correspondiente a 10,6 g/m<sup>2</sup> de aglutinante calculado como materia seca). Los vellones de fibra de vidrio impregnados así obtenidos fueron secados y curados, con máxima corriente de aire caliente, en un horno Mathis hasta una red plástica como soporte por 3 minutos a 180 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente se estamparon tiras de prueba con un tamaño de 240 x 50 mm en dirección longitudinal de la fibra. A continuación, las tiras de prueba fueron almacenadas en cámara climática por 24 horas a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire (clima estándar). Las tiras de prueba de vellón de fibra de vidrio obtenidas, dependiendo de los licores de aglutinante B1 y V usados, son denominadas a continuación tiras de prueba B1 y V.

#### Determinación de la fuerza de desgarre

40 La determinación de la fuerza de desgarre ocurrió a temperatura ambiente en una máquina de prueba de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z005. Al respecto, las tiras de prueba B1 y V fueron aplicadas en forma perpendicular en un dispositivo con mordazas, de modo que la longitud libre de mordazas era 200 mm. A continuación de ello, las cintas de prueba fijas con las mordazas fueron alejadas en dirección opuesta una de otra con una velocidad de 10 mm por minuto hasta el desgarre de las tiras de prueba. La especificación de la fuerza de

desgarre ocurre bajo estandarización en 64 g/m<sup>2</sup> en Newton por 50 mm. Cuanto mayor sea la fuerza necesaria para rasgar las tiras de prueba, mejor se evalúa la fuerza de desgarre correspondiente. Ocurrieron en cada caso 5 mediciones. Los valores indicados en la tabla 1 representan en cada caso el valor medio de estas mediciones.

Determinación de la fuerza de desgarre en húmedo

5 Para la determinación de la fuerza de desgarre en húmedo se colocaron las tiras de prueba por 15 minutos a 80 °C en agua desionizada y después de ello se retiró el exceso de agua, por contacto con una tela de algodón. La determinación de la fuerza de desgarre en húmedo ocurrió en una máquina de prueba de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z005. Las tiras de prueba B1 y V fueron colocadas al respecto en forma perpendicular en un dispositivo con mordazas, de modo que la longitud libre de mordazas era 200 mm. A continuación de ello, las cintas de prueba fijas con las mordazas fueron alejadas una de otra en dirección opuesta, con una velocidad de 10 mm por minuto. Cuanto mayor sea la fuerza necesaria para rasgar las tiras de prueba, mejor se evalúa la fuerza de desgarre correspondiente. Ocurrieron en cada caso 5 mediciones separadas. Los valores indicados en la tabla 1 representan en cada caso el valor medio de estas mediciones.

Determinación de la fuerza de desgarre en caliente

15 La determinación de la fuerza de desgarre en caliente ocurrió en una máquina de prueba de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z010 cuyo dispositivo con mordazas se encontraba en una cámara que podía calentarse. Se colocaron las tiras de prueba B1 y V en la cámara calentada previamente a 180 °C de forma perpendicular en un dispositivo con mordazas, de modo que la longitud libre de mordazas era 100 mm. Después de un tiempo de espera de 1 minuto a 180 °C se alejaron una de otra las tiras de prueba fijas con mordazas con una velocidad de 25 mm por minuto en dirección opuesta, hasta el desgarre de las tiras de prueba. Cuanto mayor es la fuerza necesaria para rasgar las tiras de prueba, mejor se evalúa la fuerza de desgarre correspondiente. Ocurrieron en cada caso 5 mediciones separadas. Los valores indicados en la tabla 1 representan en cada caso el valor medio de estas mediciones.

Tabla 1: fuerza de desgarre, fuerza de desgarre en húmedo y fuerza de desgarre en caliente

	V	B1
Tiras de prueba	[Datos en N/5cm, corregidos según el peso a 64g/m <sup>2</sup> ]	
Fuerza de desgarre	62,0	62,2
Fuerza de desgarre en húmedo	9,6	10,7
Fuerza de desgarre en caliente	21,6	32,4

25

Determinación de la rigidez a la flexión

Se estamparon en la dirección de movimiento del vellón, en cada caso 10 tiras de prueba de 70 x 30 mm de longitud y ancho, de los anteriormente mencionados vellones de fibra de vidrio enfriados unidos con los licores de aglutinantes B1 y V. a continuación se almacenaron las tiras de prueba obtenidas por 24 horas en clima normal.

30 La determinación de la rigidez a la flexión ocurrió con una máquina de prueba de la compañía Zwick-Roell, tipo Z 2,5. Para ello se sujetaron en el retenedor de muestras las tiras de prueba mencionadas anteriormente y se flexionaron a una longitud de medición de 10 mm sobre el borde del receptor de fuerza con una velocidad de 6° por segundo hasta una deformación de 30° y se determinó al respecto la fuerza máxima que debía aplicarse (en mN). La prueba fue ejecutada en cada caso sobre 5 cuerpos de ensayo en dirección longitudinal y transversal. Al respecto, la rigidez a la flexión es tanto mejor valorada, cuánto más alta es la fuerza máxima que debe ser aplicada. Los valores indicados en la tabla 2 representan el valor medio de las respectivas 5 mediciones individuales.

Tabla 2: Rigideces a la flexión en dirección longitudinal y transversal

	V	B1
Tiras de prueba	[Datos en mN]	
Rigidez a la flexión		

## ES 2 663 644 T3

En dirección longitudinal	107	114
En dirección transversal	86	93

### Propiedades eléctricas del vellón de fibra de vidrio que contiene grafeno

5 Sobre un vellón de fibra de vidrio de 28,5 x 27 cm impregnado con el licor de aglutinante B1, seco y curado, se determinó la resistencia de la capa por medio de un aparato Loresta GP de la compañía Mitsubishi y una sonda ESP.

10 Para ello, en cinco posiciones diferentes (centro, así como centro superior, centro inferior, centro a la derecha y centro izquierda, en cada caso a 2 cm del borde) del vellón de fibra de vidrio de 28,5 x 27 cm impregnado, se determinó la resistencia de la capa y el correspondiente grosor de capa y de ellos se determinó el promedio de resistencia de capa y el valor medio de conductividad específica. Al respecto, se determinó como promedio de resistencia de capa, un valor de  $6,8 \times 10^4$  ohm y como valor promedio de conductividad específica un valor de  $1,1 \times 10^{-3}$  S/cm.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de sustratos granulares y/o fibrosos, **caracterizado porque** sobre el sustrato granular y/o fibroso se aplica una dispersión PG acuosa, preparada a partir de
- 5 a) una dispersión acuosa de polimerizado, cuyo polimerizado en dispersión exhibe una temperatura de transición vítrea  $T_g$ , y
- b) una dispersión acuosa de grafeno,
- en la que la fracción en peso de grafeno es  $\geq 0,01$  y  $\leq 20$  partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado en dispersión (sólido/sólido), dado el caso se da forma al sustrato granular y/o fibroso tratado con la dispersión PG acuosa y a continuación el sustrato granular y/o fibroso así tratado es sometido a una etapa de secado a una temperatura  $T > T_g$ .
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fracción en peso de grafeno es  $\geq 0,5$  y  $\leq 10$  partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado en dispersión.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el polimerizado en dispersión exhibe una temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $\geq 15$  y  $\leq 60$  °C.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** por 100 g de sustrato granular y/o fibroso, se usan  $\geq 1$  y  $\leq 100$  g de aglutinante (calculado como la suma de las cantidades totales de polimerizado en dispersión y grafeno, sobre la base de materia seca).
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la temperatura de secado es  $T \geq T_g + 5$  °C.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como sustrato se usa un vellón de fibra.
7. Cuerpo moldeado obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de una dispersión PG acuosa, preparada a partir de
- 25 a) una dispersión acuosa de polimerizado, cuyo polimerizado en dispersión exhibe una temperatura de transición vítrea  $T_g$ , y
- b) una dispersión acuosa de grafeno,
- en la que la fracción en peso de grafeno es  $\geq 0,01$  y  $\leq 20$  partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado en dispersión (sólido/sólido), como aglutinante para sustratos granulares y/o fibrosos.