

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 778**

51 Int. Cl.:

<b>B27N 3/00</b>	(2006.01)	<b>C08L 33/12</b>	(2006.01)
<b>C09D 133/12</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/15</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/34</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/45</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/46</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/47</b>	(2006.01)		
<b>C08L 23/08</b>	(2006.01)		
<b>C08L 25/04</b>	(2006.01)		
<b>C08L 25/06</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2015 PCT/EP2015/055896**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144577**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2015 E 15711167 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 3122524**

54 Título: **Materiales lignocelulósicos marcados con partículas poliméricas que contienen un colorante fluorescente**

30 Prioridad:

**28.03.2014 EP 14162407**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ASSMANN, JENS;  
LUNKWITZ, RALPH;  
KAUB, HANS-PETER;  
NEUMANN, JÜRGEN y  
SCHRÖDER-GRIMONPONT, TINA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 665 778 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**

Materiales lignocelulósicos marcados con partículas poliméricas que contienen un colorante fluorescente

La presente invención se refiere a materiales lignocelulósicos que se marcan con polímeros que contienen un colorante fluorescente.

5 Por la publicación WO-A-2005/118650 y la publicación WO-A-2007/074041 se conocen procedimientos para marcar materiales con micropartículas codificadas. Estas micropartículas codificadas se recomiendan, por ejemplo, para marcar materiales tales como dispersiones, recubrimientos, pinturas, polímeros, principalmente papel y productos para el encolado de papel, tal como cola de resina, principalmente embalaje de papel, billetes de banco y papeles de seguridad, así como todos los objetos que se proveen de una marcación o identificación.

10 Por la publicación DE-U-20108991 se conoce la marcación de pellas de madera con elementos de identificación o marcación (elementos de codificación) tales como, por ejemplo, madera, corcho, cartón prensado, plástico o similares, en cuyo caso las marcaciones se componen de metal, partículas conductoras de electricidad o de magnetismo o revestimientos, tarjetas de memoria identificables desde afuera, marcaciones o codificaciones correspondientes que son específicas del fabricante, tales como una superficie fluorescente, o inoculadas con una codificación legible por medio de una máquina.

15 El objetivo fundamental de la presente invención es marcar materiales de madera.

Por consiguiente, han sido encontrado nuevos materiales lignocelulósicos que contienen

A) 30 a 98,9997 % en peso de sustancias que contienen lignocelulosa (componente A),

20 B) 1 a 50 % en peso de un aglutinante seleccionado del grupo compuesto por resina de aminoplasto, resina de fenolformaldehído, isocianato orgánico con al menos dos grupos isocianato o sus mezclas, opcionalmente con un agente de curado (componente B),

C) 0 a 25 % en peso de partículas plásticas expandidas con la densidad aparente en el intervalo de 10 a 150 kg/m<sup>3</sup> (componente C) y

D) 0 a 50 % en peso de celulosa en forma de microfibras (componente D),

25 E) 0 a 10 % en peso de papel decorativo (componente E),

F) 0 a 10 % en peso de barniz decorativo (componente F),

G) 0 a 50 % en peso de aditivos (componente G),

H) 0,0003 a 3 % en peso de un agente de marcación (componente H),

30 que se caracterizan porque el agente de marcación (componente H) son partículas poliméricas con una distribución de tamaños de partícula en el intervalo de 0,05 a 50 µm, en las cuales se incrusta el colorante fluorescente.

El agente de marcación (componente H) puede ser contenido en uno o varios de los siguientes componentes:

a) en la sustancia que contienen lignocelulosa (componente A),

b) en el aglutinante (componente B),

c) en las partículas plásticas expandidas (componente C),

35 d) en el papel decorativo (componente E) o

e) en el barniz decorativo (componente F),

preferiblemente en el aglutinante (componente B), en el papel decorativo (componente E), en el barniz decorativo (componente F) o en dos o todos los tres componentes simultáneamente; de modo particularmente preferido en el aglutinante (componente B), en el papel decorativo (componente E) o en ambos componentes simultáneamente.

40 El papel decorativo (componente E) o el barniz decorativo (componente F) se encuentran por lo regular en al menos una de las superficies o al menos uno de los bordes del material lignocelulósico, es decir de la pieza moldeada, por ejemplo, una tabla de materiales lignocelulósico.

45 Además, la presente invención se refiere al uso de una dispersión acuosa de polímeros que contienen uno o varios colorantes fluorescentes para la marcación de materiales lignocelulósicos, en la cual la fracción en peso de los polímeros que contienen colorante(s) fluorescente(s) en la dispersión acuosa es de 0,00005 a 70 % en peso,

## ES 2 665 778 T3

preferiblemente de 0,0005 a 60 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,005 a 50 % en peso, principalmente de 0,01 a 30 % en peso.

5 La sustancia que contiene lignocelulosa también puede tratarse previamente con una dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente, en cuyo caso la proporción en peso de la dispersión acuosa a la sustancia que contiene lignocelulosa por lo regular es de 0,001:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,1:1, de modo particularmente preferido de 0,01:1 a 0,05:1, mezclados con un líquido antes de que los componentes B a D y G se mezclen con la sustancia tratada que contiene lignocelulosa.

10 En otra forma de realización, el componente B) es tratado previamente con una dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente, en cuyo caso la proporción en peso de la dispersión acuosa al componente B) es por lo regular de 0,0001:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,1:1, de modo particularmente preferido de 0,01:1 a 0,05:1, antes de que los componentes A, C, D y G se mezclen con el componente B) tratado.

15 En otra forma de realización, el componente C) es tratado con una dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente, en cuyo caso la proporción en peso de la dispersión acuosa al componente C) por lo regular es de 0,0001:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,1:1, de modo particularmente preferido de 0,01:1 a 0,05:1, antes que los componentes A, B, D y G se mezclen con el componente C) tratado.

En otra forma de realización, el componente D) es tratado previamente con una dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente, en cuyo caso la proporción en peso de la dispersión acuosa al componente D) es por lo regular de 0,0001:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,1:1, de modo particularmente preferido de 0,01:1 a 0,05:1, antes que se mezclen los componentes A, B, C y G con el componente D) tratado.

20 En otra forma de realización, el componente E) es tratado previamente con una dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente, en cuyo caso la proporción en peso de la dispersión acuosa al componente E) es por lo regular de 0,0001:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,1:1, de modo particularmente preferido de 0,01:1 a 0,05:1, antes que el componente E) tratado se use para el recubrimiento de un material lignocelulósico que se compone de los componentes A, B, C, D, F y G.

25 En otra forma de realización, el componente F) es tratado previamente con una dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente, en cuyo caso la proporción en peso de la dispersión acuosa al componente F) es por lo regular de 0,0001:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,1:1, particularmente preferible de 0,01:1 a 0,05:1, antes que el componente F) tratado se use para el recubrimiento de un material lignocelulósico que se compone de los componentes A, B, C, D, E y G.

30 En otra forma de realización, el componente G) es tratado previamente con una dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente, en cuyo caso la proporción en peso de la dispersión acuosa al componente G) es por lo regular de 0,0001:1 a 0,2:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,1:1, de modo particularmente preferido de 0,01:1 a 0,05:1, antes que los componentes A, B, C, y D se mezclen con el componente G) tratado.

35 El material lignocelulósico puede marcarse parcial o completamente, preferiblemente se marca todo el material lignocelulósico, en cuyo caso la marcación se presenta distribuido de manera homogénea, es decir de modo uniforme, o de manera heterogénea, es decir no uniforme (concentraciones diferentes en el material lignocelulósico), preferiblemente distribuido de manera homogénea.

40 En otra forma preferida de realización, la marcación puede presentarse exclusivamente sobre al menos una de las superficies o bordes del material lignocelulósico, en cuyo caso la marcación penetra a una profundidad de máximo 10 mm (es decir de 0 a 10 mm), preferiblemente máximo 5 mm (es decir, de 0 a 5 mm), de modo particularmente preferido máximo 1 mm (es decir, de 0 a 1 mm) en el material lignocelulósico.

45 El término material lignocelulósico significa materiales lignocelulósicos de una o varias capas, es decir de una a cinco capas, preferiblemente de una a tres capas, de modo particularmente preferido de una o de tres capas. Como materiales lignocelulósicos en este contexto se entienden opcionalmente materiales de virutas, tableros de virutas orientadas (OSB) o materiales de fibras, principalmente materiales de fibras de madera tales como materiales de LDF (tableros de fibra de baja densidad), MDF (tableros de fibra de densidad media) y HDF (tableros de fibra de alta densidad), preferiblemente materiales de virutas o de fibras, de modo particularmente preferido materiales de virutas. Los materiales son, entre otros, tablas, maltosa, piezas moldeadas, productos semiterminados o materiales composite, preferiblemente tablas, baldosas, piezas moldeadas o materiales composite, de modo particularmente preferido tablas.

50 Componente A

Las sustancias lignocelulósicas son sustancias que contienen lignocelulosa. El contenido de lignocelulosa puede variar en intervalos amplios y, por lo regular, es de 20 a 100 % en peso, preferiblemente de 50 a 100 % en peso, de modo particularmente preferido de 85 a 100 % en peso, principalmente 100 % en peso de lignocelulosa. El término lignocelulosa es conocido por el experto en la materia.

Como una o varias sustancias que contienen lignocelulosa son adecuadas, por ejemplo, paja, plantas que contienen fibras de madera, madera o sus mezclas. Por varias sustancias que contienen lignocelulosa se entienden por lo regular 2 a 10, preferiblemente 2 a 5, de modo particularmente preferido 2 a 4, principalmente 2 o 3 diferentes sustancias que contienen lignocelulosa.

5 Como madera son adecuadas fibras de madera o partículas de madera, virutas de madera, polvo de madera o sus mezclas, preferiblemente virutas de madera, fibras de madera, polvo de madera o sus mezclas; de modo particularmente preferido virutas de madera, fibras de madera o sus mezclas. Como plantas que contienen fibras de madera son adecuadas, por ejemplo, lino, cáñamo o sus mezclas.

10 Materiales de partida para partículas de madera o fibras de madera son por lo regular maderas de las bodas, maderas industriales y maderas usadas, así como plantas que contienen fibras de madera o partes de plantas.

15 Para la preparación de las partículas de madera o de las fibras de madera se toman en consideración cualquier tipo de madera, tal como madera blanda o madera dura de maderas de hojas o de agujas, entre otros de la madera industrial o de madera de plantación, preferiblemente madera de eucalipto, de picea, de haya, de pino, de alerce, de tilo, de álamo, de fresno, de castaño, de abeto o sus mezclas, de modo particularmente preferido madera de eucalipto, de picea, de haya o sus mezclas, principalmente madera de eucalipto, de picea o sus mezclas.

Las sustancias que contienen lignocelulosa por lo regular se trituran según la invención y se emplean en forma de partículas o de fibras.

20 Como partículas son adecuadas aserrín, virutas de madera, partículas de madera, opcionalmente paja de cereales triturada, agramizas, tallos de algodón o sus mezclas, preferiblemente aserrín, virutas de madera de cepillado, virutas de madera, partículas de madera, agramizas o sus mezclas, de modo particularmente preferido aserrín, virutas de madera de cepillado, virutas de madera, partículas de madera o sus mezclas.

Las dimensiones de las sustancias que contienen lignocelulosa y que han sido trituradas no son críticas y depende del material lignocelulósico que vaya a prepararse.

25 Virutas grandes que se usan, por ejemplo, para la fabricación de tablas OSB también se llaman hebras. El tamaño medio de las partículas para la fabricación de tablas OSB, hebras, es por lo regular de 20 a 300 mm, preferiblemente de 25 a 200 mm, de modo particularmente preferido de 30 a 150 mm.

30 Para la fabricación de tablas de virutas por lo regular se usan virutas más pequeñas. Las partículas necesarias para esto pueden clasificarse por medio de análisis granulométrico según el tamaño. El análisis granulométrico se describe, por ejemplo, en la DIN 4188 o en la DIN ISO 3310. El tamaño medio de las partículas es por lo regular de 0,01 a 30 mm, preferiblemente de 0,05 a 25 mm, de modo particularmente preferido de 0,1 a 20 mm.

35 Como fibras son adecuadas fibras de madera, fibras de celulosa, fibras de cáñamo, fibras de algodón, fibras de bambú, miscanthus, bagazo o sus mezclas, preferiblemente fibras de madera, fibras de cáñamo, fibras de bambú, miscanthus, bagazo (caña de azúcar) o sus mezclas; de modo particularmente preferido fibras de madera, fibras de bambú o sus mezclas. La longitud de las fibras es por lo regular de 0,01 a 20 mm, preferiblemente de 0,05 a 15 mm, de modo particularmente preferido de 0,1 a 10 mm.

Las partículas o fibras también se encuentran por lo general en pureza varietal, es decir que sólo se emplea uno de los tipos antes mencionados (por ejemplo, virutas, virutas de madera o fibras de madera), como mezclas cuyas partes individuales, partículas o fibras se diferencian en tamaño y en forma.

40 La preparación para obtener las sustancias deseadas que contienen lignocelulosa puede efectuarse según procedimientos conocidos per se (véase, por ejemplo: M. Dunky, P. Niemz, *Holzwerkstoffe und Leime*, páginas 91 a 156, editorial Springer Verlag Heidelberg, 2002).

45 Las sustancias que contienen lignocelulosa pueden obtenerse según procedimientos habituales de secado, conocidos por el experto en la materia, con las pequeñas cantidades de agua habituales en estos (en un intervalo de variación habitualmente pequeño, llamado "humedad residual"); esta agua no se tiene en cuenta en las indicaciones de peso de la presente invención.

La densidad media de las sustancias que contienen lignocelulosa según la invención puede ser cualquiera y depende solamente de la sustancia empleada que contiene lignocelulosa y por lo regular se encuentra en 0,2 a 0,9 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente en 0,4 a 0,85 g/cm<sup>3</sup>, de modo particularmente preferido en 0,4 a 0,75 g/cm<sup>3</sup>, principalmente en 0,4 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>.

50 A una densidad media en el intervalo de 601 a 1200 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 601 a 850 kg/m<sup>3</sup>, de modo particularmente preferido de 601 a 800 kg/m<sup>3</sup>, las sustancias que contienen lignocelulosa se designan como de alta densidad, a una densidad media en el intervalo de 200 a 600 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 300 a 600 kg/m<sup>3</sup>, de modo particularmente preferido de 350 a 600 kg/m<sup>3</sup> se designan como de baja densidad. En el caso de tablas de fibras se

distinguen entre tablas de fibras de alta densidad (HDF) con una densidad  $\geq 800 \text{ kg/m}^3$ , tablas de fibras con densidad media (MDF) con una densidad entre 650 y 800  $\text{kg/m}^3$  y tablas ligeras de fibras (LDF) con una densidad  $\leq 650 \text{ kg/m}^3$ .

#### Componente B

5 Como aglutinantes son adecuadas resinas tales como resinas de fenolformaldehído, resinas de aminoplasto, isocianatos orgánicos con al menos 2 grupos isocianato o sus mezclas. Las resinas pueden emplearse por sí solas, como único componente de resina o como una combinación de dos o varios componentes de resina de las diferentes resinas del grupo de resinas de fenol-formaldehído, resinas de aminoplasto e isocianatos orgánicos con al menos 2 grupos isocianato.

#### Resinas de fenol-formaldehído

10 Las resinas de fenol-formaldehído (llamadas también resinas PF) son conocidas por el experto en la materia, véase, por ejemplo, *Kunststoff-Handbuch*, 2ª edición, Hanser 1988, volumen 10 "Duroplaste", páginas 12 a 40, resinas de aminoplasto.

15 Como resinas de aminoplasto pueden usarse todas las resinas de aminoplasto conocidas por el experto en la materia, de preferencia las que se conocen para la preparación de materiales lignocelulósicos. Las resinas de este tipo, así como su preparación, se describen, por ejemplo, en *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4ª edición revisada y ampliada, editorial Chemie, 1973, páginas 403 a 424 "Aminoplaste" y *Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, editorial VCH Verlagsgesellschaft, 1985, páginas 115 a 141 "Amino Resins", así como en M. Dunky, P. Niemz, Holzwerkstoffe y Leime, Springer 2002, páginas 251 a 259 (resinas de UF) y páginas 303 a 313 (MUF y UF con pequeña cantidad de melamina) y pueden prepararse mediante conversión de compuestos que  
20 contienen grupos carbamida, de preferencia urea, melamina o sus mezclas, con los aldehídos, de preferencia formaldehído, en las proporciones molares deseadas del grupo carbamida a aldehído, de preferencia en agua como disolvente.

25 El ajuste de la proporción molar deseada de aldehído, de preferencia formaldehído, al grupo amino, dado el caso sustituido parcialmente con residuos orgánicos, también puede efectuarse adicionando monómeros que tienen grupos  $-\text{NH}_2$  a las resinas de aminoplasto terminadas, enriquecidas con formaldehído, de preferencia comerciales. Los monómeros que tienen grupos  $\text{NH}_2$  son de preferencia urea, melamina o sus mezclas, de modo particularmente preferido urea.

30 Como resinas de aminoplastos se entienden preferiblemente productos de policondensación de compuestos con al menos un grupo carbamida (el grupo carbamida también se denomina grupo carboxamida), dado el caso sustituido parcialmente con residuos orgánicos, y un aldehído, de preferencia formaldehído; de modo particularmente preferido resinas de urea-formaldehído (resinas UF), resinas de melamina-formaldehído (resinas MF) o resinas de urea-formaldehído que contienen melamina (resinas MUF), principalmente resinas de urea-formaldehído, por ejemplo, las de tipo cola Kaurit® de la compañía BASF SE. Otras resinas de aminoplastos muy preferidas son los productos de policondensación de compuestos con al menos un grupo amino, incluso parcialmente sustituido con residuos  
35 orgánicos, dialdehído, en las cuales la proporción molar de aldehído al grupo amino, dado el caso sustituido opcionalmente con residuos orgánicos, se encuentra en el intervalo de 0,3:1 a 1:1, preferiblemente de 0,3:1 a 0,6:1, de modo particularmente preferido de 0,3:1 a 0,45:1, de modo muy particularmente preferido de 0,3:1 a 0,4:1.

Las resinas de aminoplastos mencionadas se emplean habitualmente en forma líquida, casi siempre suspendidas en un medio líquido, de preferencia en suspensión acuosa, o sino también en forma de sólido.

40 El contenido de sólidos de las suspensiones de resina de aminoplastos, de preferencia de la suspensión acuosa, se encuentra habitualmente en 25 a 90 % en peso, de preferencia en 50 a 70 % en peso.

45 El contenido de sólidos de la resina de aminoplasto en suspensión acuosa puede determinarse según Günter Zeppenfeld, Dirk Grunwald, *Klebstoffe in der Holz- y Möbelindustrie*, 2ª edición, editorial DRW-Verlag, página 268. Para la determinación del contenido de sólidos de colas de aminoplasto se pesa exactamente 1 g de cola de aminoplasto en un platillo de pesaje, se distribuye finamente en el fondo y se seca durante 2 horas a 120 °C en una cabina de secado. Después de regular la temperatura a temperatura ambiente en un desecador se pesa el residuo y se calcula como fracción porcentual del peso de la muestra.

50 La indicación de peso del aglutinante se refiere, en cuanto al componente de aminoplasto en el aglutinante, al contenido de sólidos del componente respectivo (determinado evaporando el agua a 120 °C, en el transcurso de 2 horas según Günter Zeppenfeld, Dirk Grunwald, *Klebstoffe in der Holz- y Möbelindustrie*, 2ª edición, editorial DRW-Verlag, página 268) y en cuanto al isocianato, principalmente el PMDI, al componente isocianato en sí mismo, es decir, por ejemplo, sin disolventes o medios de emulsión.

#### Isocianatos orgánicos

55 Como isocianatos orgánicos son adecuados isocianatos orgánicos que tienen al menos dos grupos isocianato o sus mezclas, principalmente todos los isocianatos orgánicos, o sus mezclas, conocidos por el experto en la materia,

preferiblemente aquellos para la preparación de materiales lignocelulósicos o poliuretanos. Isocianatos orgánicos de este tipo, así como su preparación y aplicación, se describen, por ejemplo, en Becker/Braun, *Kunststoff Handbuch*, 3ª edición revisada, volumen 7 "Polyurethane", Hanser 1993, páginas 17 a 21, páginas 76 a 88 y páginas 665 a 671.

- 5 Isocianatos orgánicos preferidos son isocianatos oligoméricos que tienen 2 a 10, de preferencia 2 a 8 unidades de monómero y en promedio al menos un grupo isocianato por unidad de monómero, o sus mezclas; de modo particularmente preferido el isocianato orgánico oligomérico PMDI ("diisocianato polimérico de metilendifenileno") el cual puede obtenerse mediante condensación de formaldehído con anilina y fosgenación de los isómeros y oligómeros que se originan durante la condensación (véase, por ejemplo, Becker/Braun, *Kunststoff Handbuch*, 3ª edición revisada, volumen 7 "Polyurethane", Hanser 1993, página 18, último párrafo, página 19, segundo párrafo y página 76, quinto párrafo), de modo muy particularmente preferido productos de la serie tipo LUPRANAT® de la compañía BASF SE, principalmente LUPRANAT® M 20 FB de la BASF SE.

Agentes de curado en el componente B

El aglutinante B) puede contener agentes de curado, o sus mezclas, que sean conocidos por el experto en la materia.

- 15 Como agentes de curado son adecuados todos los compuestos químicos de cualquier peso molecular que provoquen o aceleren la policondensación de resina de aminoplasto o de resina de fenol-formaldehído y aquellos que provoquen o aceleren la reacción de isocianato orgánico que tiene al menos dos grupos de isocianato con agua u otros compuestos o sustratos (por ejemplo, madera), que contienen grupos -OH o -NH-, -NH<sub>2</sub>- o =NH.

Como agentes de curado para resinas de aminoplasto o resina de fenol-formaldehído son adecuadas aquellas que catalizan la condensación adicional, tales como ácidos o sus sales o soluciones acuosas de estas sales.

- 20 Como ácidos son adecuados ácidos inorgánicos tales como HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido fosfórico, ácido poli fosfórico, ácido nítrico, ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido nonafluorobutanosulfónico, ácidos carboxílicos tales como ácidos carboxílicos de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o sus mezclas, preferiblemente ácidos inorgánicos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido nítrico, ácidos sulfónicos como ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácidos carboxílicos como ácidos carboxílicos de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético; de modo particularmente preferido ácidos inorgánicos como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácidos sulfónicos como ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácidos carboxílicos como ácido fórmico, ácido acético.

- 30 Como sales son adecuados haluros, sulfitos, sulfatos, hidrogenosulfatos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, nitritos, nitratos, sulfonatos, sales de ácidos carboxílicos tales como formiatos, acetatos, propionatos, preferiblemente sulfitos, carbonatos, nitratos, sulfonatos, sales de ácidos carboxílicos como formiatos, acetatos, propionatos; de modo particularmente preferido sulfitos, nitratos, sulfonatos, sales de ácidos carboxílicos como formiatos, acetatos, propionatos, de aminas alifáticas protonizadas, primarias, secundarias y terciarias, alcanolaminas, aminas cíclicas, aromáticas, tales como aminas de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, isopropilamina, 2-etilhexilamina, di-(2-etilhexil)amina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, diisopropilamina, ter-butilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, monoetanolamina, morfolino, piperidina, piridina, así como amoniaco, preferiblemente aminas alifáticas protonizadas, primarias, secundarias y terciarias, alcanolaminas, aminas cíclicas, aminas cíclicas aromáticas, así como amoniaco; de modo particularmente preferido alcanolaminas protonizadas, aminas cíclicas así como amoniaco o sus mezclas.

- 40 Como sales pueden mencionarse principalmente: cloruro de amonio, bromuro de amonio, yoduro de amonio, sulfato de amonio, sulfito de amonio, hidrosulfato de amonio, metano sulfato de amonio, p-toluenosulfonato de amonio, trifluorometanosulfonato de amonio, nonafluorosulfonato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, formiato de amonio, acetato de amonio, cloruro de morfolino, bromuro de morfolino, yoduro de morfolino, sulfato de morfolino, sulfito de morfolino, hidrosulfato de morfolino, metanosulfonato de morfolino, p-toluenosulfonato de morfolino, trifluorometanosulfonato de morfolino, nonafluorobutanosulfonato de morfolino, fosfato de morfolino, nitrato de morfolino, formiato de morfolino, acetato de morfolino, cloruro de monoetanolamonio, bromuro de monoetanolamonio, yoduro de monoetanolamonio, sulfato de monoetanolamonio, sulfito de monoetanolamonio, hidrosulfato de monoetanolamonio, metanosulfonato de monoetanolamonio, p-toluenosulfonato de metanol amonio, trifluorometanosulfonato de monoetanolamonio, nonafluorobutanosulfonato de monoetanolamonio, fosfato de monoetanolamonio, nitrato de monoetanolamonio, formiato de monoetanolamonio, acetato de monoetanolamonio o sus mezclas.

De modo muy particularmente preferido se emplean las sales en forma de sus soluciones acuosas. Como soluciones acuosas se entienden en este contexto soluciones diluidas, saturadas, sobresaturadas y también parcialmente precipitadas, así como soluciones saturadas con un contenido de sólidos de una sal que ya no es soluble.

- 55 Resinas de fenol-formaldehído también pueden fraguar de modo alcalino, preferiblemente con carbonatos o hidróxidos tales como carbonato de potasio e hidróxido de sodio.

Resinas bien adecuadas para el isocianato orgánico que tiene al menos dos grupos isocianato, por ejemplo, PMDI, pueden dividirse en cuatro grupos: aminas, otras bases, sales de metal y compuestos organometálicos;

preferiblemente son aminas. Agentes de curado de este tipo se describen, por ejemplo, en Michael Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, 1999, páginas 10-1 a 10-20.

Además, son adecuados compuestos que aceleran mucho la reacción de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, principalmente grupos hidroxilo, con los isocianatos orgánicos.

5 De manera conveniente, en calidad de agentes de curado se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametildiaminodietílico, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolino, N-ciclohexilmorfolino, N,N,N',N'-tetrametiletilediamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina-1,6, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo.(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolaminas tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazina, por ejemplo, N, N', N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietilediamina.

10 Como sales de metales son adecuadas sales de metales tales como cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y, de preferencia, sales de estaño como el dioctoato de estaño.

15 Como compuestos organometálicos son adecuadas sales orgánicas de metal tales como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño, así como principalmente mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

20 Como otras bases son adecuadas amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquil-amonio, tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de metal alcalino tales como hidróxido de sodio y alcoholatos de metal alcalino como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales de metal alcalino de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y, opcionalmente, grupos OH pendientes a los lados.

25 Otros ejemplos de agentes de curado para aminas de aminoplastos se encuentran en M. Dunky, P. Niemz, *Holzwerkstoffe und Leime*, Springer 2002, páginas 265 a 269; tales agentes de curado para resinas de fenol-formaldehído se encuentran en M. Dunky, P. Niemz, *Holzwerkstoffe und Leime*, Springer 2002, páginas 341 a 352 y tales agentes de curado para isocianatos orgánicos que tienen al menos dos grupos isocianato se encuentran en M. Dunky, P. Niemz, *Holzwerkstoffe und Leime*, Springer 2002, páginas 385 a 391.

#### Componente C

El componente C) son partículas plásticas expandidas que se recubren opcionalmente con un aglutinante.

30 Partículas plásticas expandidas, de preferencia partículas termoplásticas expandidas se preparan a partir de partículas expandibles de plástico, de preferencia partículas termoplásticas expandibles. Ambas se basan en o se componen de polímeros, de preferencia polímeros termoplásticos, que pueden espumarse. Estos son conocidos por el experto en la materia.

35 Polímeros de este tipo bien adecuados son, por ejemplo, policetonas, polisulfonas, polioximetileno, PVC (duro y blando), policarbonatos, poliisocianuratos, policarbodiimidas, poliacrilamidas y polimetacrilamidas, poliamidas, poliuretanos, resinas de aminoplastos y resinas fenólicas, homopolímeros de estireno (en lo sucesivo también denominados "poliestireno" o "polímero de estireno"), copolímeros de estireno, homopolímeros de olefinas de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, copolímeros de olefinas de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, poliésteres o sus mezclas, preferiblemente PVC (duro y blando), poliuretanos, homopolímero de estireno, copolímero de estireno o sus mezclas, de modo particularmente preferido homopolímeros de estireno, copolímeros de estireno o sus mezclas; principalmente homopolímeros de estireno, copolímeros de estireno o sus mezclas.

40 Los polímeros expandibles de estireno por los copolímeros de estireno expandibles, preferidos o particularmente preferidos, antes descritos, tienen un contenido relativamente bajo de agentes propelentes. Polímeros de este tipo se designan como "pobres en agente propelente". Un procedimiento bien adecuado para la preparación de poliestireno expandible, o copolímero de estireno expandible, pobres el agente propelente, se describe en la publicación US-A-5,112,875 a la cual se hace referencia expresamente en este documento.

45 Tal como se ha descrito, también pueden emplearse copolímeros de estireno. De manera ventajosa, estos copolímeros de estireno presentan al menos 50% en peso, de preferencia al menos 80% en peso de estireno polimerizado incluido en el polímero. Como comonomeros se toman en consideración, por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico y de alcoholes con 1 a 8 átomos de C, N-vinilcarbazol, ácido (anhídrido) maleico, (met)acrilamida y/o acetato de vinilo.

50 De manera ventajosa, el poliestireno y/o el copolímero de estireno pueden contener una cantidad pequeña de un ramificados de cadena incorporado al polímero, es decir un compuesto con más de uno, de preferencia dos enlaces dobles, como divinilbenceno, butadieno y/o diacrilato de butandiol. El ramificado por se usa en términos generales en cantidades de 0,0005 a 0,5 % molar, respecto del estireno.

También pueden usarse mezclas de diferentes (co)polímeros de estireno.

Se emplean homopolímeros de estireno o copolímeros de estireno bien adecuados como poliestireno transparente (GPPS), poliestireno resistente al impacto (HIPS), poliestireno o poliestireno resistente al impacto que se han polimerizado de modo aniónico (A-IPS), copolímeros de estireno- $\alpha$ -metilestireno, polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), metilacrilato-butadieno-estireno (MBS), metilmetacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o mezclas de los mismos o con éter de polifenileno (PPE).

Preferiblemente se emplean polímeros de estireno, copolímeros de estireno u homopolímeros de estireno con un peso molecular en el intervalo de 70.000 a 400.000 g/mol, de modo particularmente preferido 190.000 a 400.000 g/mol, de modo muy particularmente preferido 210.000 a 400.000 g/mol.

Poliestireno y/o copolímero de estireno de este tipo pueden prepararse según todos los procedimientos de polimerización conocidos por el experto en la materia; véase, por ejemplo, *Ullmann's Encyclopedia*, sexta edición, 2000 emisión electrónica o *Kunststoff-Handbuch* 1996, volumen 4 "Poliestireno", páginas 567 a 598.

Las partículas plásticas expandidas se componen de diferentes tipos de polímero, es decir tipos de polímero que se basan en diferentes monómeros, por ejemplo, poliestireno y polietileno o poliestireno y homo-polipropileno o polietileno y homo-polipropileno, de modo que estos pueden estar presentes en diferentes proporciones de peso que, sin embargo, no son críticos.

Las partículas plásticas expandidas se emplean en términos generales en forma de esferas o perlas con un diámetro medio de 0,25 a 10 mm, preferiblemente de 0,4 a 8,5 mm, de modo particularmente preferido de 0,4 a 7 mm, principalmente en el intervalo de 1,2 a 7 mm y presentan ventajosamente una pequeña superficie por volumen, preferiblemente en forma de una partícula esférica o elíptica.

Las partículas plásticas expandidas son ventajosamente de celda cerrada. La característica de celdas abiertas según DIN-ISO 4590 es por lo regular de menos de 30%.

Las partículas plásticas expandidas presentan una densidad aparente de 10 a 150 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 30 a 100 kg/m<sup>3</sup>, de modo particularmente preferido de 40 a 80 kg/m<sup>3</sup>, principalmente de 50 a 70 kg/m<sup>3</sup>. La densidad aparente se determina habitualmente pesando un volumen definido, llenado con el producto a granel.

Las partículas plásticas expandidas tienen por lo regular, si tienen, solamente un pequeño contenido de agente propelente. El contenido de agente propelente en las partículas plásticas expandidas se encuentre en general en el intervalo de 0 a 5,5 % en peso, de preferencia 0 a 3 % en peso, preferiblemente 0 a 2,5 % en peso, de modo particularmente preferible 0 a 2 % en peso, cada caso respecto del poliestireno expandido o del copolímero de estireno expandido. 0% en peso significa aquí que no puede detectarse agente propelente con los procedimientos habituales de detección.

Estas partículas plásticas expandidas pueden seguir usándose sin o con, preferiblemente sin medidas adicionales para reducir el agente propelente y de modo particularmente preferible sin otras etapas intermedias para la preparación de la sustancia que contiene lignocelulosa.

Habitualmente el poliestireno expandible o el copolímero de estireno expandible o el poliestireno expandido o el copolímero de estireno expandido presentan un recubrimiento antiestático.

Las partículas plásticas expandidas pueden obtenerse tal como sigue:

partículas plásticas compactas expandibles, habitualmente sólidos que por lo regular no poseen una estructura de celda, que contienen un medio capaz de expansión (llamados también "propelente"), son expandidas por acción de calor o de modificación de la presión (con frecuencia también designado como "espumado"). En tal caso, el propelente se dilata, las partículas aumentan en tamaño y surgen estructuras de celda.

Esta expansión se realiza en términos generales en dispositivos de espumado habituales, con frecuencia denominados "preexpansores". Preexpansores de este tipo pueden instalarse estacionarios, pero pueden ser móviles.

La expansión puede realizarse en una etapa o en varias etapas. Por lo regular, en el procedimiento de una etapa las partículas plásticas expandibles se expanden al tamaño final deseado con facilidad.

Por lo regular, en el procedimiento de varias etapas las partículas plásticas expandibles primero se expanden a un tamaño intermedio y luego, en una o varias etapas adicionales se expanden al tamaño final deseado a través de muchos tamaños intermedios de manera correspondiente.

De preferencia, la expansión se realiza en una etapa.

5 Para la preparación de poliestireno expandido como componente C) y/o copolímero de estireno expandido como componente C), en general los homopolímeros de estireno expandibles o los copolímeros de estireno expandibles se expanden de manera conocida calentando a temperaturas por encima de su punto de ablandamiento, por ejemplo, con aire caliente o, de preferencia, vapor y/o modificación de la presión (también llamado con frecuencia "espumado"), como se describe, por ejemplo, en la publicación *Kunststoff Handbuch* 1996, volumen 4 "Poliestireno", Hanser 1996, páginas 640 a 673 o en la publicación US-A-5,112,875. El poliestireno expandible o el copolímero de estireno expandible puede obtenerse por lo regular de una manera conocida per se mediante polimerización en suspensión o por medio de procedimientos de extrusión, tal como se han descrito antes. Al expandirse, el propelente se dilata, las partículas de polímero aumentan en tamaño y surgen estructuras de celda.

10 La preparación del poliestireno y/o del copolímero de estireno expandible se efectúa por lo regular de manera conocida per se mediante polimerización suspensión o por medio de procedimientos de extrusión.

15 En la polimerización en suspensión, por medio de catalizadores que forman radicales se polimeriza estireno, opcionalmente adicionando otros comonómeros en suspensión acuosa en presencia de un estabilizador habitual de suspensión. El propelente y opcionalmente otros aditivos en este caso pueden cargarse previamente al polimerizarse o adicionarse a la mezcla en el transcurso de la polimerización o después de finalizada la polimerización. Los polímeros de estireno expandibles, obtenidos en forma de perlas, impregnados con propelente, después de finalizada la polimerización se separan de la fase acuosa, se lavan, se secan y se tamizan.

En el procedimiento de extrusión, el propelente se introduce en mezcla al polímero mediante un extrusor, por ejemplo, se impulsa a través de una placa de boquillas y se granula en partículas o hebras bajo presión.

20 Las partículas plásticas expandidas, obtenidos de esta manera, pueden almacenarse de modo intermedio y transportarse.

25 Como agente propelente son adecuados todos los agentes propelentes conocidos por el experto en la materia, por ejemplo hidrocarburos alifáticos de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> como propano, n-butano, Isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano y/o hexano y sus isómeros, alcoholes, cetonas, ésteres, ésteres, hidrocarburos halogenados o sus mezclas, preferiblemente n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano o sus mezclas, de modo particularmente preferido mezclas de isómeros de pentano hechas de n-pentano e iso-pentano.

30 El contenido de agentes propelentes en las partículas plásticas expandibles se encuentra en términos generales en el intervalo de 0,01 a 7 % en peso, de preferencia 0,01 a 4 % en peso, preferiblemente 0,1 a 4 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 3,5 % en peso, en cada caso respecto del poliestireno o del copolímero de estireno expandibles que contienen propelente.

#### Recubrimiento del componente C

35 Como agente de recubrimiento para las partículas expandibles o expandidas son adecuados todos los compuestos de los componentes C y C, así como compuestos K que forman una capa pegajosa, o sus mezclas; preferiblemente todos los compuestos del componente B, así como compuestos K que forman una capa pegajosa; de modo particularmente preferido todos los compuestos del componente B. Para el caso en que el agente de recubrimiento ha sido seleccionado de los componentes C\*, los agentes de recubrimiento y el componente B en el material lignocelulósico pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente iguales.

40 Como compuestos K que forman una capa pegajosa son adecuados polímeros a base de monómeros tales como monómeros vinilo-aromáticos, como  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, ter.- butilestireno, vinilestireno, viniltolueno, 1,2-difeniletileno, 1,1-difeniletileno, alquenos como etileno o propileno, dienos como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetilbutadieno, isopreno, piperileno o isopreno, ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados como ácido acrílico y ácido metacrílico, sus ésteres, principalmente ésteres de alquilo como ésteres de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> del ácido acrílico, principalmente los ésteres de butilo, de preferencia acrilato de n-butilo, y los ésteres de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> del ácido metacrílico, principalmente metacrilato de metilo (MMA), o carboxamidas, por ejemplo, amida de ácido acrílico y amida de ácido metacrílico. Estos polímeros pueden contener opcionalmente 1 a 5% en peso de comonómeros tales como (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ureido(met)acrilato, (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, ácido acrilamidapropanosulfónico, metilolacrilamida o la sal sódica del ácido vinilosulfónico. Preferiblemente estos polímeros se componen de uno o de varios de los monómeros: estireno, butadieno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, metacrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico y amida de ácido metilolacrílico. Además, principalmente son adecuadas las resinas de acrilatos, de modo particularmente preferido en forma de dispersión polimérica acuosa, así como homooligómeros u homopolímeros de ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$ - insaturados o sus anhídridos, así como co-oligómeros o co-polímeros de ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados y/o sus anhídridos con comonómeros etilénicamente insaturados. Dispersiones de polímeros adecuadas pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados tales como estireno, acrilatos, metacrilatos o sus mezclas, tal como se ha descrito en la publicación WO-A-00/50480, preferiblemente acrilatos puros o acrilatos de estireno, los cuales se componen de los monómeros: estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo (MMA), ácido metacrílico, acrilamida o metilolacrilamida.

La preparación de la dispersión o suspensión de polímero puede efectuarse de una manera conocida per se, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión o dispersión, preferiblemente en fase acuosa. También puede prepararse el polímero mediante polimerización en solución o en masa, opcionalmente puede convertirse en partículas y las partículas de polímero se dispersan a continuación en agua de manera habitual.

- 5 El agente de recubrimiento puede ponerse en contacto con las partículas plásticas expandibles ("variante I") o con las partículas plásticas expandidas ("variante II"); de preferencia se usa la (II).

Las partículas plásticas recubierta según la invención pueden prepararse, por ejemplo:

- 10 a) fundiendo las partículas plásticas, preferiblemente las partículas plásticas expandibles, adicionando uno o varios agentes de recubrimiento y propelentes en cualquier secuencia, mezclando tan homogéneamente como sea posible y espumando para obtener partículas de espuma,

b) recubriendo las partículas plásticas expandibles con uno o varios agentes de recubrimiento y espumando para obtener partículas de espuma, o

c) recubriendo partículas plásticas expandibles durante o después del espumado con uno o varios agentes de recubrimiento.

- 15 Además, la puesta en contacto puede suceder con los procedimientos habituales, por ejemplo, por aspersión, inmersión, humedecimiento o mezclado usando tambor mezclador de las partículas plásticas expandibles o expandidas junto con el agente de recubrimiento a una temperatura de 0 a 150 °C, preferiblemente 10 a 120°C, de modo particularmente preferido 15 a 110°C y a una presión de 0,01 a 10 bar, preferiblemente de 0,1 a 5 bar, de modo particularmente preferido a presión normal (presión atmosférica); el agente de recubrimiento se adiciona  
20 preferiblemente en los dichos pre-expansores en las condiciones previamente mencionadas.

#### Componente D

Como componente D) es adecuada la celulosa de microfibras la cual también se designa como microcelulosa, microfibras (de celulosa), celulosa de nanofibras, nanocelulosa o nanofibras (de celulosa) (*Cellulose* 2010, 17, 459; página 460, columna derecha).

- 25 Por celulosa de microfibra se entiende una celulosa cuyas fibras han sido retiradas. Esto significa que las microfibras individuales de las fibras que contienen celulosa han sido separadas unas de otras de manera parcial o completa. La celulosa de microfibras tiene una longitud de fibra media de 0,1 a 1500 µm, preferiblemente de 1 a 1500 µm, de modo particularmente preferido de 500 a 1300 µm y al menos 15% en peso de las fibras son más cortas que 200 µm.

- 30 Las celulosas de microfibras presentan por lo regular un área de superficie BET de 10 a 500 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 20 a 100 m<sup>2</sup>/g, de modo particularmente preferido de 30 a 75 m<sup>2</sup>/g.

Las celulosas de microfibras presentan por lo regular una capacidad de deshidratación de ≥ 60 SR, preferiblemente de ≥ 75 SR, de modo particularmente preferido de ≥ 80 SR.

- 35 La longitud media de fibra es el promedio de peso de las longitudes de fibra (Lw) determinado de acuerdo con la norma Tappi T271 (bibl.: *Tappi Journal*, 45 (1962), No. 1, páginas 38 a 45. La fracción de fibras que no sobrepasan una longitud determinada también se determinan según la norma Tappi T271.

El área de superficie según BET de la celulosa de microfibras puede determinarse según el siguiente procedimiento:

- 40 Una formulación acuosa de la célula de microfibras (solución, gel) se coloca sobre una frita y se lava con ter.-butanol. La suspensión obtenida en ter-butanol de la celulosa de microfibras fue aplicada desde la frita sobre una placa metálica enfriada (alrededor de 0 °C) con tapa de vidrio (liofilizador, criosecador). La muestra se seca con refrigeración por una noche. El ter-butanol se sublima lentamente y deja la celulosa de microfibras estructurada liofilizada. En la celulosa sólida, esponjosa, de microfibras que se ha obtenido se determinan el área de superficie mediante fisisorción de nitrógeno (medición en un instrumento de medición de área de superficie según BET (Micromeritics ASAP2420); la carga de nitrógeno se aplica contra la presión parcial de nitrógeno y se evalúa con la teoría de BET).

Los valores de SR se determinan según el procedimiento de Schopper-Riegler tal como en la ISO 5267-1.

- 45 La celulosa se conoce per se y/o puede prepararse según procedimientos conocidos.

La celulosa de microfibras puede prepararse a partir de celulosa habitual en el comercio o de celulosas para la industria de papel.

Puede prepararse celulosa de microfibras de varias maneras:

- 50 a) extrudir fibras de celulosa en un extrusor de doble husillo tal como se describe en las publicaciones WO-A-2010/149711 o WO-A-2011/055148,

b) extrudir fibras de celulosa conjuntamente con productos químicos de tratamiento o modificación, tal como se describe en la publicación WO-A-2011/051882,

c) homogeneizar una suspensión de fibras de celulosa sometiendo esta suspensión alta presión por medio de una tobera, tal como se describe en las publicaciones EP-A-51230 o EP-A-402866, ejemplo 1,

5 d) triturar las fibras que contienen celulosa, entre otros, en un refinador tal como se describe en la publicación US-B-6,379,594,

e) trituración mecánica general, tal como se describe en la publicación EP-A-726356.

La celulosa de microfibras se prepara preferiblemente según los procedimientos a), b), d), e), de modo particularmente preferido según los procedimientos a), b), d), principalmente según los procedimientos a), b).

10 Como celulosa son adecuadas las celulosas tanto nuevas como regeneradas, o sus mezclas, principalmente fibras de celulosa nuevas, pero también regeneradas, o sus mezclas. Se toman en consideración todos los tipos corrientes para esto, por ejemplo, fibras obtenidas de fibras de celulosa a partir de pulpa de madera y de todas las plantas anuales y perennes. A la pulpa de madera pertenecen, por ejemplo, productos detallado como tallado de madera o pasta mecánica a presión, pulpa de madera termo mecánicas (thermomechanical pulp = TMP), pulpa de madera quimio-  
15 termo mecánica (chemithermomechanical pulp = CTMP), pastas semiquímica, celulosa de alto rendimiento y pulpa mecánica de refinador (RMP o Refiner Mechanical Pulp), así como papel usado; todos de fabricación mecánica. Además, son adecuadas celulosas que pueden usarse en forma blanqueada o no blanqueada. Ejemplos de esto son celulosa al sulfato, al sulfito, a la soda y a la sosa; todos de producción química. Entre las celulosas se usa de preferencia celulosas blanqueadas que también se denominan pasta kraft blanqueada. Las sustancias o materiales  
20 fibrosos mencionados pueden usarse solos o en mezcla. La celulosa puede usarse de tal manera que en los procedimientos antes mencionados de preparación se produce sin o con purificación posterior, preferiblemente sin purificación posterior o tal como se presenta durante la producción de papel.

Como material básico para la celulosa, en especial pasta de madera y celulosa, son adecuadas las materias primas que contienen celulosa, que presentan fibras tales como, por ejemplo, celulosa, fibra bruta, plantas enteras, que  
25 contienen fibras o los componentes vegetales que contienen fibras tales como tallos, así como plantas anuales y perennes, maderas de todo tipo como madera blanda o madera dura, es decir maderas de cualquier tipo tales como maderas de follaje o de agujas, entre otras la madera industrial o la madera de plantaciones como, por ejemplo, madera de eucalipto, picea, haya, pino, alerce, tilo, álamo, fresno, castaño, abeto o sus mezclas, preferiblemente  
30 madera de eucalipto, picea, haya, pino, alerce, tilo, álamo, fresno, castaño, abeto o sus mezclas, de modo particularmente preferible madera de eucalipto, picea, haya o sus mezclas, principalmente madera de eucalipto, picea o sus mezclas, así como papel, pulpa, cartón, papel usado, pulpa usada y cartón usado.

Como plantas anuales son adecuados cáñamo, lino, caña, algodón, trigo, cebada, centeno, avena, caña de azúcar (bagazo), tallos de maíz, tallos de girasol, sisal o kenaf. Además, como materias primas pueden usarse residuos agrícolas que contienen fibras tales como tallos de maíz o tallos de girasol. Para la preparación de material de fibra a partir de residuos agrícolas son adecuadas granzas de cereales tales como granza de avena o de arroz y paja de cereales, por ejemplo, de trigo, cebada, centeno o avena. Como plantas perennes son adecuadas maderas de todo tipo, es decir maderas de cualquier tipo, tal como se han descrito previamente.

Por el término pulpa se entiende en este contexto la masa de tipo papilla (mosto) que puede obtenerse según los procedimientos mecánicos o químicos, con un contenido de sólidos de 0 a 80 % en peso, preferiblemente 0,1 a 60 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 50 % en peso, que provienen de la trituración de las materias primas antes mencionadas.

También pueden prepararse pulpas a partir de papel residual y papel usado, sólo o en mezclas con otros materiales que contienen fibras.

45 El papel usado usado para esto puede proceder de un procedimiento de destintado o de una pulpa de embalaje de cartón corrugado viejo (OCC por Old-Corrugated Container). También pueden usarse mezclas de material viejo y nuevo.

Fibras preferidas que contienen celulosa contienen pulpas químicas blanqueadas, preferiblemente pulpas kraft blanqueadas, preferiblemente pulpas kraft de madera blanda y/o papel usado.

50 Las fibras que contienen celulosa, que se usan como materia prima, pueden tratarse previamente antes del uso. Tal es pretratamientos pueden ser la remoción de sustancias tóxicas o no deseadas, trituración, martilleo, molienda, golpeado o lavado del material o, sino, combinaciones de los mismos.

De acuerdo con la invención, las fibras que contienen celulosa se someten como material inicial, como mezcla acuosa, a cizallamiento mecánico. El contenido de sólidos de la mezcla de fibras es por lo regular de 10 a 100 % en peso, aunque normalmente de 10 a 90 % en peso, preferiblemente 30 a 70 % en peso, de modo particularmente preferido  
55 40 a 60 % en peso, principalmente 50 a 60 % en peso.

5 El componente D) puede contener biocidas termoestables. Los biocidas termoestables se seleccionan del grupo de los derivados de 2H-isotiazol-3-ona, glutaraldehído, piritiona y sus derivados y cloruro de benzalconio. Ejemplos de derivados de 2H-isotiazol-3-ona son metilisotiazolinona, clormetilisotiazolinona, octilisotiazolinona y bencisotiazolinona. Ejemplos de derivados de piritiona son piritiona de sodio y dipiritiona. Biocidas termoestables particularmente preferidos se seleccionan del grupo de metilisotiazolinona, clormetilisotiazolinona, octilisotiazolinona y bencisotiazolinona, glutaraldehído, piritiona de sodio y cloruro de benzalconio.

Componente E)

10 Los materiales lignocelulósicos según la invención pueden recubrirse con papeles decorativos conocidos por el experto técnico y habituales en el comercio, como el componente E en cantidades de 0,06 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 3 % en peso.

15 Los papeles decorativos son por lo regular papeles monocromos, teñidos por impregnación que pueden estar impresos con tintas de impresión acuosas, por lo regular con un peso superficial de 20 a 250 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente 50 g/m<sup>2</sup> a 100 g/m<sup>2</sup> (que pueden impregnarse de una manera conocida por el experto en la materia con soluciones acuosas de aminorresina. Después del secado, los materiales impregnados preparados tienen por lo regular peso superficiales de 30 a 500g/m<sup>2</sup>, preferiblemente 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

Componente F)

Los materiales lignocelulósicos de la invención pueden barnizarse con barnices decorativas conocidas por el experto en la materia y habituales en el comercio como componente F en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 3 % en peso.

20 Los barnices decorativos son mezclas por lo regular a base de agua, por ejemplo, de resinas de melamina parcialmente eterificadas (casi siempre eterificadas con metanol) y dispersiones de acrilato funcionalizadas con grupos hidroxilo, que tienen una fracción de sólidos entre 45 a 85 % en peso (fracción de sólidos determinada mediante pesaje diferencial después de un tiempo de secado de 2 horas a 120°C). Después de efectuada la aplicación del barniz mediante aplicación con rodillos y de secado subsiguiente hasta 200 °C, la masa del barniz aplicado es por lo regular de 2 a 100 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente 3 a 50 g/m<sup>2</sup>.

Componente G)

Los materiales lignocelulósicos de la invención pueden contener aditivos conocidos por el experto en la materia y habituales en el comercio como componente E) en cantidades de 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 8 % en peso, principalmente 1 a 3 % en peso.

30 Como aditivo son adecuados, por ejemplo, agentes hidrófugos como emulsiones de parafina, antimicóticos, trampas de formaldehído, tales como urea o poliaminas y agentes ignífugos, agentes extensores, agentes de relleno. Otros ejemplos de aditivos se encuentran en M. Dunky, p. Niemz, *Holzwerkstoffe und Leime*, Springer 2002, páginas 436 a 444.

Cantidades de los componentes en el material lignocelulósico

35 La cantidad total del aglutinante B), respecto de los materiales lignocelulósicos, se encuentra por lo regular en el intervalo de 1 a 50 % en peso, preferiblemente 2 a 15 % en peso, de modo particularmente preferido 3 a 10 % en peso, en cuyo caso la cantidad

40 a) de la resina de fenolformaldehído respecto de las sustancias que contienen lignocelulosa se encuentra por lo regular en el intervalo de 0 a 50 % en peso, preferiblemente 4 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido 5 a 15 % en peso,

b) de la resina de aminoplasto (calculada como sólido respecto de las sustancias que contienen lignocelulosa se encuentra por lo regular en el intervalo de 0 a 45 % en peso, preferiblemente 4 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido 5 a 15 % en peso de y

45 c) del isocianato orgánico, respecto de las sustancias que contienen lignocelulosa, se encuentra por lo regular en el intervalo de 0 a 7 % en peso, de preferencia 0,1 a 5 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 4 % en peso.

La cantidad total del agente de recubrimiento sobre las partículas plásticas expandidas C) {respecto de la cantidad de las partículas plásticas no recubiertas} se encuentra en el intervalo de 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso, de modo particularmente preferido 0 a 10 % en peso.

50 Las partículas plásticas expandidas C), opcionalmente recubiertas, también se presentan por lo regular en un estado prácticamente no fundido, incluso después de precisarse en material lignocelulósico, de preferencia material de madera, de preferencia material lignocelulósico de varias capas, de modo particularmente preferido material de madera de varias capas. Esto significa que las partículas plásticas C) por lo regular no han penetrado en las partículas de lignocelulosa o no las han impregnado, sino que están distribuidas entre las partículas de lignocelulosa.

Habitualmente, las partículas plásticas C) pueden separarse de la lignocelulosa mediante procedimientos físicos como, por ejemplo, después de la trituración del material de lignocelulosa.

- 5 La cantidad total de las partículas plásticas C) expandidas, recubiertas, respecto de la sustancia que contiene lignocelulosa, de preferencia que contiene madera, se encuentra en el intervalo de 0 a 25 % en peso, de preferencia 0 a 20 % en peso, de modo particularmente preferible 0 a 15 % en peso.

La cantidad total de la masa seca de la celulosa de microfibras, respecto de la masa seca de las sustancias que contienen lignocelulosa, se encuentra por lo regular entre 0 a 50 % en peso, preferiblemente entre 0 y 40 % en peso, de modo particularmente preferido entre 0,01 y 30 % en peso.

Procedimiento de preparación:

- 10 Los materiales lignocelulósicos de la invención pueden prepararse según procedimientos conocidos per se para la preparación de tablas de virutas y la preparación de tablas de fibras (MDF y/o HDF) (véase, por ejemplo: M. Dunky, p. Niemz, *Holzwerkstoffe und Leime*, página 91 a 156, editorial Springer Verlag Heidelberg, 2002.

En una forma preferida de realización, las tablas de viruta y de fibras, preparadas de manera estándar, pueden laminarse con papeles impregnados, decorativos mediante inyección a presión y temperatura.

- 15 En otra forma preferida de realización, las tablas de virutas y de fibras, preparadas de manera estándar, pueden barnizarse mediante procedimientos habituales, conocidos por el experto en la materia.

Procedimientos de varias capas

- 20 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de un material lignocelulósico de una o varias capas que contiene al menos tres capas, en cuyo caso solamente la capa media o al menos una parte de las capas medias contienen una sustancia lignocelulósica tal como se ha definido antes o afuera de la capa media o al menos una parte de las capas medias contienen al menos otra capa de una sustancia que contiene lignocelulosa, tal como se ha definido antes, y los componentes para las capas individuales se superponen unos sobre otros y se inyectan a temperatura elevada y presión elevada.

- 25 La densidad media del material lignocelulósico según la invención, de varias capas, preferiblemente de tres capas según la invención, de preferencia material de madera, por lo regular no es crítica.

Habitualmente, los materiales lignocelulósicos de densidad alta, de varias capas según la invención, de preferencia de tres capas según la invención, de preferencia materiales de madera, tienen una densidad media en el intervalo de al menos 600 a 900 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente 600 a 850 kg/m<sup>3</sup>, de modo particularmente preferido 600 a 800 kg/m<sup>3</sup>.

- 30 Habitualmente, los materiales lignocelulósicos de baja densidad, de varias capas según la invención, de preferencia de tres capas según la invención, de preferencia materiales de madera, tienen una densidad media en el intervalo de 200 a 600 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente 300 a 600 kg/m<sup>3</sup>, de modo particularmente preferido 350 a 500 kg/m<sup>3</sup>.

- 35 Los intervalos de parámetros preferidos, así como las formas preferidas de realización en cuanto a la densidad media de la sustancia que contiene lignocelulosa, de preferencia que contiene madera y en cuanto a los componentes y a sus procedimientos de preparación A), B), C), D), E), F) y G), así como la combinación de las características, corresponden a los anteriormente descritos.

Las capas medias en el sentido de la invención son todas las capas que no son capas externas.

La celulosa de microfibras puede aplicarse según la invención de diferentes maneras.

- a) aspersión de una formulación líquida de MFC (solución, dispersión, suspensión) sobre las virutas o fibras de madera, o
- 40 b) mezclado de MFC sólidos, preferiblemente en forma de polvos, con las virutas/fibras de madera, o
- c) preparación de una mezcla de aglutinante-MFC líquida o sólida y aplicación o mezcla de esta sobre o con las virutas/fibras, o
- d) adición de MFC antes o durante la preparación de las virutas/fibras de madera en la aspiradora o refinadora.

Procedimiento a)

- 45 La aspersión de una formulación líquida de MFC sobre virutas/fibras de madera puede suceder antes o después de la aplicación del aglutinante B). Como disolventes sirve agua, preferiblemente agua de acueducto, agua desionizada, agua desmineralizada o agua destilada. La concentración de la MFC en la formulación acuosa se selecciona de tal manera que pueda asperjarse sobre las virutas de madera sin problema y la MFC pueda distribuirse uniformemente sobre las virutas.

El contenido de sólidos de la formulación de MFC se encuentra en este caso entre 0,01 y 20 %, preferiblemente entre 0,05 y 15 %, de modo particularmente preferido entre 0,1 y 10 %.

Procedimiento b)

- 5 La adición de la MFC sólida a las virutas/fibras de madera puede efectuarse antes o después de la aplicación del aglutinante B). La MFC usada en este caso debe estar en forma de polvo y ser espolvoreable. La cantidad de MFC respecto de la cantidad de virutas/fibras de madera se encuentra entre 0,01 y 50 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 30 % en peso, de modo particularmente preferido entre 0,1 y 15 % en peso.

Procedimiento c)

La MFC se incorpora a la formulación en el aglutinante B), de manera tal que

- 10 i) surge otro aglutinante líquido de MFC  
ii) el aglutinante B) es absorbido completamente por la MFC y se genera una formulación sólida.

- 15 En la preparación de la otra formulación líquida de MFC i) tiene que prestarse atención a que la concentración de MFC en la formulación se selecciona de manera tal que todavía puede asperjarse sin problemas sobre las virutas/fibras de madera. La cantidad de MFC respecto del contenido de sólidos del aglutinante se encuentra preferiblemente entre 0,001 y 20 % en peso, de modo particularmente preferido entre 0,01 y 10 % en peso, de modo particularmente preferido entre 0,1 y 5 % en peso. En la preparación de la formulación sólida ii), la MFC se mezcla precisamente con tanto aglutinante B), que el sólido generado todavía está en forma de polvo y es espolvoreable.

Procedimiento d)

- 20 La MFC se adiciona preferiblemente como granulado en la preparación de virutas/fibras de madera. La MFC se adiciona a las partículas de madera preferiblemente durante la preparación de las virutas de madera en la aspiradora o antes de la aspiradora, o durante la preparación de fibras de madera en la refinadora o antes de la refinadora. La cantidad de MFC respecto de la cantidad de astillas/fibras de madera se encuentra entre 0,01 y 50 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 30 % en peso, de modo particularmente preferido entre 0,5 y 15 % en peso.

- 25 El material lignocelulósico de varias capas según la invención, de preferencia material de madera de varias capas, contiene preferiblemente tres capas de lignocelulosa, de preferencia capas de material de madera, en cuyo caso las capas externas de cubierta por lo regular, en suma, son más delgadas que la o las capas internas.

- 30 El aglutinante usado para las capas externas es habitualmente una resina de aminoplasto, por ejemplo, resinas de urea-formaldehído (UF), resinas de melamina-formaldehído (MF), resinas de melamina-urea-formaldehído (MUF) o el aglutinante B) según la invención. De preferencia, el aglutinante usado para las capas externas es una amina de aminoplasto, de modo particularmente preferido una resina de urea-formaldehído, de modo muy particularmente preferido es una resina de aminoplasto, en cuyo caso la proporción molar de formaldehído a grupos NH<sub>2</sub> se encuentra en el intervalo de 0,3:1 a 3:1.

En una forma preferida de realización, las capas exteriores (llamadas habitualmente "capa(s) de cubierta") no contienen partículas plásticas expandidas C).

- 35 El grosor del material lignocelulósico de varias capas según la invención, preferiblemente del material de madera de varias capas, varía con el campo de aplicación y por lo regular se encuentra en el intervalo de 0,5 a 100 mm, de preferencia en el intervalo de 10 a 40 mm, principalmente 12 a 40 mm.

Los procedimientos para la preparación de materiales de madera de varias capas se conocen en teoría se describen, por ejemplo, en M. Dunky, P. Niemi, *Holzwerkstoffe und Leime*, Springer 2002, páginas 91 a 150.

- 40 Un ejemplo para un procedimiento para la preparación de un material de madera de varias capas según la invención se describe a continuación.

El componente C es espumado opcionalmente primero a partir de partículas plásticas expandibles y se recubren opcionalmente con agentes de recubrimiento.

- 45 Después de la mecanización de la madera se secan las virutas. Después, opcionalmente, se retiran las fracciones gruesas finas. Las virutas que quedan se clasifican mediante tamices o cribado en una corriente de aire. El material más grueso se emplea para la capa media, el material más fino para las capas de cubierta.

- 50 Las virutas de la capa de cubierta se encolan o se mezclan por separado de las virutas de la capa media con el componente D) como una suspensión acuosa al 2,5% en peso, componente B), agentes de curado; estos agentes de curado se adicionan preferiblemente poco antes del uso del componente B y opcionalmente el componente E. Esta mezcla se denomina en lo sucesivo material de capa de cubierta.

Las virutas de la capa media se encolan o se mezclan por separado de las virutas de la capa de cubierta con el componente D) como suspensión acuosa al 2,5 % en peso, con el componente C) opcionalmente recubierto, componente B), agente de curado; estos agentes de curado se adicionan preferiblemente poco antes del uso del componente B) y opcionalmente el componente E). Esta mezcla se denomina a continuación material de capa media.

5 A continuación, las virutas se dispersan.

Primero se dispersa el material de capa de cubierta sobre la cinta molde, a continuación, el material de capa media que contiene los componentes recubiertos C), B) y opcionalmente C) y G), y finalmente una vez más material de capa de cubierta. El material de capa de cubierta se reparte en este caso de manera tal que ambas capas de cubierta contienen aproximadamente la misma cantidad de materiales. La torta de virutas de tres capas, generada de esta manera, es precompactada en frío (por lo regular a temperatura ambiente) y a continuación prensada en caliente.

10 El prensado puede efectuarse según todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia. Habitualmente, la torta de partículas de madera es prensada a una temperatura de prensado de 150 a 230°C hasta el espesor deseado. La duración del prensado es normalmente de 3 a 15 segundos por mm de grosor de la tabla. Se obtiene una tabla de virutas de tres capas.

15 La resistencia mecánica puede determinarse mediante la medición de la resistencia a la tensión transversal según la EN 319.

La adición de la celulosa de microfibras a las virutas/fibras de madera provoca un mejoramiento de la resistencia a la tensión transversal y permite la preparación de materiales lignocelulósicos con una cantidad total reducida de aglutinante. Además, pueden prepararse materiales lignocelulósicos ligeros.

20 Materiales lignocelulósicos, principalmente materiales de madera de varias capas, son una alternativa económica y ahorradora de recursos a la madera maciza y tienen una gran importancia y se usan para la preparación de objetos de todo tipo y en el sector de la construcción, principalmente para la fabricación de muebles y partes de muebles (en la construcción de muebles), de materiales de embalaje, de pisos laminados y de materiales de construcción, en construcción de casas o en ampliación o remodelación de interiores o en automóviles.

25 La celulosa de microfibras es adecuada para la fabricación de cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa (uso).  
Componente H)

Marcación

30 Para la marcación se usan las dispersiones poliméricas acuosas que contienen al menos un colorante fluorescente o los polvos obtenidos de las mismas, al menos en tales cantidades que los colorantes fluorescentes sean detectables en los materiales marcados.

Para la marcación de materiales lignocelulósicos se usan 0,0003 a 3 % en peso, de preferencia 0,003 a 3 % en peso de al menos un tipo de partículas poliméricas en dispersión que contienen al menos un colorante fluorescente, respecto del material lignocelulósico.

35 Si se marca solamente la superficie o una de las superficies o los bordes del material lignocelulósico, entonces pueden usarse cantidades ostensiblemente más bajas de al menos un tipo de partículas poliméricas en dispersión que contienen al menos un colorante fluorescente, de preferencia 0,00001 a 0,01 % en peso, de modo particularmente preferido 0,00001 a 0,001 % en peso.

40 El objetivo fundamental de la invención es proporcionar dispersiones acuosas de polímeros que tienen un diámetro de partícula en el intervalo de 0,05 a 50 µm, preferiblemente 0,5 a 20 µm, de modo particularmente preferido 1 a 10 µm y las cuales contienen un colorante fluorescente con una distribución de tamaño de partículas tan uniforme como sea posible.

45 Las dispersiones acuosas pueden obtenerse mediante polimerización en suspensión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en una emulsión de aceite en agua, en presencia de al menos un compuesto tensioactivo y al menos 0,5 % en peso, respecto de los monómeros, de al menos un compuesto orgánico, no polimerizable, hidrófugo, un polímero hidrófugo, de al menos una olefina de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> con una masa molecular M<sub>w</sub> hasta de 10.000, un siloxano con una masa molecular M<sub>w</sub> hasta de 5.000 y/o poliestireno con una masa molecular M<sub>w</sub> hasta de 10.000.

50 La síntesis de las partículas poliméricas dispersadas en agua puede efectuarse mediante polimerización en suspensión. En este caso, aparte de los monómeros, al menos un colorante fluorescente y un compuesto tensioactivo adicionalmente, como hidrófugo para el colorante fluorescente, se emplea un cosolvente soluble en agua sólo muy poco. La hidrosolubilidad del hidrófugo es, por ejemplo, <0,1 g/l, de preferencia <0,01 g/l (a 25°C y 1013 mbar). Es posible emplear todos los compuestos hidrófugos que se usan habitualmente en la polimerización en miniemulsión, cf. La publicación WO-A-99/40123, página 7, renglón 27 a página 8, renglón 20. A diferencia de la preparación de una miniemulsión, no obstante, en la emulsificación de la solución que contiene al menos un colorante fluorescente a partir

- de al menos monómeros y un hidrófugo en agua no se corta tanto, de modo que se obtiene una emulsión de aceite en agua con un tamaño de partícula medio de al menos 1  $\mu\text{m}$ . El tamaño medio de partícula de la emulsión de aceite en agua se encuentra, por lo tanto, ostensiblemente por encima de los tamaños de partícula habituales en el caso de las miniemulsiones. De las gotas de monómero emulsionada se generan las partículas poliméricas dispersadas que contienen el colorante fluorescente distribuido de manera uniforme. Este procedimiento puede designarse también como polimerización en minisuspensión.
- Se obtienen dispersiones acuosas de polímeros que contienen al menos un colorante fluorescente, un tamaño medio de partículas en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$  y que presentan una distribución estrecha de tamaño de partícula que las dispersiones poliméricas que se preparan excluyendo compuestos hidrófugos, cf. la publicación EP-B-0 692 517.
- Como monómeros etilénicamente insaturados se toman en consideración, por ejemplo
- (a) monómeros hidrófugos del grupo de ésteres de alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$  del ácido acrílico, ésteres de alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$  del ácido metacrílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloroestireno y/o  $\alpha$ -metilestireno,
- (b) monómeros opcionalmente hidrófugos del grupo de ácidos carboxílicos de  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_6$  etilénicamente insaturados, ácido vinilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido estirenosulfónico, sales de los ácidos mencionados, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de hidroxialquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  de ácidos carboxílicos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , acrilatos de dialquil- $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ -amino-alquilo de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ , metacrilatos de dialquil- $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ -amino-alquilo de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ , acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida y/o N-vinilpirrolidona y
- (c) opcionalmente al menos un monómero con efecto reticulador que tiene al menos dos enlaces dobles en la molécula.
- Los monómeros del grupo (a) pueden emplearse solos, en mezclas unos con otros, así como en combinación con los monómeros (b) y/o (c) en la polimerización en suspensión. Ejemplos de monómeros del grupo (a) son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, en acrilatos de ter.-butilo, acrilato de sec.-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de dodecilo, acrilato de palmitilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de iso-propilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec.-butilo, metacrilato de ter.-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de palmitilo y metacrilato de estearilo, así como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estireno, cloroestireno y/o  $\alpha$ -metilestireno. Los monómeros de este grupo empleados de modo preferido son metacrilato de metilo y estireno.
- Los monómeros del grupo (b) que se emplean opcionalmente para la modificación hidrofílica de los polímeros se seleccionan, por ejemplo, del grupo de los ácidos carboxílicos de  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_6$  etilénicamente insaturados, ácido vinilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido estirenosulfónico, sales de los ácidos mencionados, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de hidroxialquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  de ácidos carboxílicos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , acrilatos de alquilo de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$  de dialquilamino de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ , metacrilatos de alquilo de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$  de dialquilamino de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ , acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida y/o N-vinilpirrolidona.
- Ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido viniloacético. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, así como los monómeros que contienen grupos sulfo pueden emplearse en forma de los ácidos libres, así como en forma neutralizada parcial o totalmente con bases de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos, amoníaco o aminas durante la polimerización. Casi siempre se usan sales de sodio, potasio o amonio de los monómeros ácidos. Sin embargo, los monómeros ácidos también se neutralizan con aminas tales como butilamina, morfolino, etanolamina, dietanolamina o trietanolamina y se emplean en forma parcial o totalmente neutralizada durante la polimerización. De los ésteres de hidroxialquilo se toman en consideración, principalmente, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y metacrilato de 2-hidroxipropilo.
- Ejemplos de monómeros básicos son acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilatos de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de di-n-propilaminoetilo y metacrilato de di-n-propilaminoetilo. Los monómeros básicos pueden usarse durante la polimerización como bases libres, como sal con ácidos minerales, ácidos carboxílicos saturados o ácidos sulfónicos como ácido p-toluenosulfónico o ácido bencenosulfónico, así como en forma cuaternaria (por ejemplo, cuaternizados con cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de n-propilo, sulfato de dimetilo, cloruro de n-hexilo, cloruro de ciclohexilo o cloruro de bencilo).
- Los monómeros del grupo (b) pueden emplearse individualmente o en combinación durante la polimerización. De preferencia, de este grupo se usan ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, vinilformamida y N-vinilpirrolidona.
- Como monómeros del grupo (c) se emplean monómeros con efecto reticulador que tienen al menos dos enlaces dobles en la molécula. Ejemplos de tales monómeros son ésteres de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como ácido acrílico o ácido metacrílico, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato

de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, acrilatos y metacrilatos de polialquilenglicoles, tales como polietilenglicoles, polipropilenglicoles o copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno con masas moleculares, por ejemplo, de 100 a 5000, acrilatos de alilo, metacrilato de alilo, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, divinilbenceno, divinilurea y metilénbisacrilamida. Preferiblemente, en calidad de reticuladores, se toman en consideración metacrilato de alilo, 1, 4-diacrilato de butanodiol y triacrilato de trimetilolpropano.

Las mezclas de monómeros empleados en la polimerización contienen, por ejemplo

(a) 60 a 100 % en peso de al menos un monómero hidrófugo,

10 (b) 0 a 30 % en peso de al menos un monómero hidrofílico y

(c) 0 a 40 % en peso de al menos un monómero con efecto reticulador que tiene al menos dos enlaces dobles.

De preferencia, en la polimerización se emplean mezclas de monómeros que contienen

(a) 60 a 99,9 % en peso de al menos un monómero hidrófugo,

(b) 0 a 30 % en peso de al menos un monómero hidrofílico y

15 (c) 0,1 a 25 % en peso, principalmente 5 a 15 % en peso de al menos un monómero con efecto reticulador.

Los colorantes fluorescentes son conocidos por el experto en la materia. Se describen, por ejemplo, en la publicación mencionada del estado de la técnica WO-A-99/40123, página 10, renglón 14 a página 25, renglón 25 y en la publicación EP-B-0 692 517, página 3, renglón 7 a página 6, renglón 1. Colorantes fluorescentes adecuados pertenecen, por ejemplo, a la clase de los colorantes de cumarina, perileno, terrileno, quaterrileno, naftalimida, cianina, xanteno, oxacina, antraceno, naftaceno, antraquinona o tiazina, en cuyo caso pueden usarse colorantes individuales, pero también mezclas de, por ejemplo, hasta 12 (es decir 2 a 12), preferiblemente hasta 8 (es decir, 2 a 8), de modo particularmente preferido hasta 5 (es decir, 2 a 5) diferentes colorantes. Mezclando diferentes colorantes se encuentra disponible una gran cantidad de codificaciones individuales de colores. De preferencia se usan aquellos colorantes fluorescentes que tienen una solubilidad más alta en la fase oleosa que en la fase acuosa de la emulsión de aceite en agua. Por ejemplo, los colorantes deben tener una solubilidad de al menos 0,001 % en peso, de preferencia de al menos 0,01 % en peso en la fase oleosa.

Para preparar dispersiones acuosas de polímeros en forma de partículas finas que contienen un colorante fluorescente y un diámetro de partícula medio de al menos 1  $\mu\text{m}$ , puede procederse, por ejemplo, de manera tal que primero se disuelva al menos un colorante fluorescente en una mezcla de al menos uno de los monómeros considerados y de al menos un compuesto hidrófugo y esta solución es emulsionada luego en una fase acuosa que contiene al menos un compuesto tensioactivo. La formación de la emulsión de la fase oleosa en la fase acuosa puede realizarse, por ejemplo, con ayuda de un agitador de alta velocidad o con ayuda de dispositivos que funcionan según el principio de rotor-estator, tal como Ultra-Turrax®. Se obtienen emulsiones de aceite en agua con un tamaño medio de partículas de las gotas de aceite de al menos 1 a 1000  $\mu\text{m}$ , de preferencia 1,1 a 25  $\mu\text{m}$ .

Un componente esencial de las dispersiones acuosas de polímeros de la invención que contienen al menos un colorante fluorescente es un compuesto hidrófugo. Ejemplos de este son compuestos hidrófugos, no polimerizables, orgánicos, polímeros hidrófugos de al menos una olefina de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  con una masa molecular  $M_w$  hasta de 10.000, siloxanos con una masa molecular  $M_w$  hasta de 5.000 y/o poliestirenos con una masa molecular  $M_w$  hasta de 10.000. Por compuestos hidrófugos, no polimerizables, orgánicos deben entenderse todos los compuestos que presentan, por ejemplo, una solubilidad en agua de  $<0,01 \text{ g/l}$  (a  $25^\circ\text{C}$  y 1013 mbares). Ejemplos de estos son hidrocarburos alifáticos o aromáticos con 10 a 50 átomos de C, preferiblemente con 10 a 24 átomos de C, alcoholes con 10 a 24 átomos de C, tetraalquilosilanos, aceite de olivas, perfluorometildecilina y/o éster de di-n-butilo de ácidos dicarboxílicos de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_6$ . Compuestos hidrófugos de este grupo que son empleados de modo particularmente preferido son hexadecano y parafinas líquidas, tales como aceite blanco industrial o medicinal. Un aceite blanco de este tipo se encuentra disponible, por ejemplo, bajo el CAS-No. 8042-47-5. Este es un aceite mineral de petróleo en forma de una combinación compleja de hidrocarburos saturados con cantidades de carbono en el intervalo de  $\text{C}_{15}$  a  $\text{C}_{50}$ . También pueden emplearse mezclas de compuestos hidrófugos, no polimerizables, orgánicos, por ejemplo, mezclas de hexadecano y aceite blanco. Tal como los otros compuestos hidrófugos, se emplean en una cantidad de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, respecto de los monómeros.

Como compuesto hidrófugo se consideran además homopolímeros de al menos una olefina de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  o copolímeros de olefinas de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  con una masa molecular  $M_w$  hasta de 10.000. Los polímeros de este tipo son, por ejemplo

(i) homopolímeros de etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, penteno-1 o hexeno-1 con una masa molecular media  $M_w$  de 100 a 1.000,

(ii) copolímeros de al menos dos de los monómeros mencionados en (i) con una masa molecular media  $M_w$  de 100 a 1000 y/o

(iii) poliisobutileno con una masa molecular media  $M_w$  de al menos 100.

5 Ejemplos de polímeros del grupo (i) son homo polímeros de bajo peso molecular de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1 y hexeno-1. Estos son, por ejemplo, oligómeros del etileno tales como, principalmente, polímeros que tienen 8 a 12 átomos de carbono por molécula que son ofrecidos por la compañía Shell bajo la marca Neodene® y por la compañía BP como alfa-olefina, por ejemplo, AO 2026, así como por la compañía Chevron-Phillips Corporation. Como compuesto (i), se considera además el propeno tetrámero ofrecido por la compañía Exxon-Mobil y el tetra-buteno  
10 vendido por la compañía Oxeno. Los compuestos (i) contienen un enlace doble. Tienen, por ejemplo, una masa molecular media  $M_w$  de 100 a 10.000, de preferencia 150 a 2.000.

Ejemplos de compuestos (ii) son copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno y buteno-1, copolímeros de etileno y buteno-2, copolímeros de etileno y hexeno-1, copolímeros de propileno y buteno-1 y copolímeros de propileno, buteno-1 y buteno-2, así como otras combinaciones. Estos copolímeros contienen igualmente, además, un enlace doble etilénicamente insaturado. Tienen, por ejemplo, masas moleculares  $M_w$  de 100 a 10.000, de preferencia  
15 150 a 2000.

Como compuestos del grupo (iii) se toman en consideración poliisobutilenos. Estos tienen, por ejemplo, una masa molecular media  $M_w$  de al menos 100, de preferencia de al menos 150. Las masas moleculares medias  $M_w$  se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 10.000. La mayoría de las veces, la masa molecular media  $M_w$  del poliisobutileno considerado es de al menos 400 y se encuentra preferentemente en el intervalo de 500 a 4000.

20 Poliisobutilenos adecuados se encuentran disponibles en el comercio. Ejemplos de estos son las marcas Glissopal® y las marcas Oppanol® de la compañía BASF Aktiengesellschaft, tales como Glissopal® 550, Glissopal® 1000, Glissopal® 1300, Glissopal® 2300, Oppanol B10 y B12. El poliisobutileno se prepara, por ejemplo, mediante polimerización catiónica de isobuteno con catálisis de  $BF_3$ . Estos poliisobutilenos presentan un alto contenido de grupos de  $\alpha$ -olefina, el cual es, por ejemplo, de al menos 80 %, preferentemente de al menos 85 %. También pueden  
25 prepararse mediante la llamada polimerización "viva" con ácidos de Lewis diferentes de  $BF_3$ , tales como  $AlY_3$ ,  $TiY_4$ ,  $SnY_4$  y  $ZnY_2$ , y en las fórmulas anteriores el sustituyente Y representa flúor, cloro, bromo o yodo. Se emplean preferiblemente poliisobutilenos con un contenido de grupos de  $\alpha$ -olefina de al menos 80%. Otros ejemplos de compuestos que pueden emplearse como (iii) son los poliisobutilenos ofrecidos por la compañía BP bajo el nombre Indopol® con las denominaciones L2-L-50 y H-7 a H-18 000, que tienen una masa molecular en el intervalo de 180 a  
30 6.000. Estos poliisobutilenos contienen igualmente grupos de  $\alpha$ -olefina, aunque solamente hasta alrededor de 10 %.

Según el procedimiento de polimerización, el índice de polidispersidad (PDI) para estos polímeros, es decir la proporción de peso molecular medio de peso y medio de número, se encuentra en el intervalo de 1,05 a 10, preferiblemente en el intervalo de 1,05 a 5 y principalmente en el intervalo de 1,05 a 2. El método de determinación de la polidispersidad (PDI) así como el peso molecular medio de número y de peso se describe, por ejemplo, en  
35 *Analytiker-Taschenbuch*, volumen 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984.

Compuestos hidrófugos de este grupo, empleados preferiblemente, son, por ejemplo, (i) propeno tetrámero y buteno tetrámero, (ii) copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno y buteno-1, copolímeros de etileno y buteno-2, copolímeros de etileno y hexeno-1, copolímeros de propileno y buteno-1 y copolímeros de propileno, buteno-1 y buteno-2 con una masa molecular respectivamente de 150 a 2000 y/o (iii) poliisobutilenos con una masa molecular en el intervalo de 200 a 10.000.  
40

Otros compuestos hidrófugos adecuados son siloxanos con una masa molecular  $M_w$  hasta de 5.000 y/o poliestirenos con una masa molecular  $M_w$  hasta de 10.000.

Para estabilizar la emulsión de aceite en agua habitualmente se usa un compuesto tensioactivo. El agente tensioactivo se emplea, por ejemplo, en cantidades hasta de 15 % en peso, por ejemplo, de 0,05 a 15 % en peso, preferentemente de 0,05 a 5 % en peso y principalmente de 0,1 a 2 % en peso, cada caso respecto de toda la dispersión. Este se encuentra en la fase acuosa, en la fase orgánica o en ambas fases. Preferiblemente se adiciona a la fase acuosa antes de emulsionar. En teoría pueden usarse todos los agentes tensioactivos. Agentes tensioactivos usados de manera preferible son tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, así como polímeros anfífilicos que tienen masas moleculares medias  $M_w$  por ejemplo de 1.000 a 100.000. Ejemplos de agentes tensioactivos son laurilsulfato de sodio, dodecilsulfato de sodio, hexadecilsulfato de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio y/o productos de adición de 15 a 50 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno a 1 mol de un alcohol de  $C_{12}$  a  $C_{22}$ .  
50

La emulsión de aceite en agua también puede estabilizarse adicionalmente con ayuda de polímeros anfífilicos que se emplean opcionalmente. Siempre que se usen polímeros anfífilicos, éstos se emplean en cantidades, por ejemplo, de 0,05 a 15 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, respecto de los monómeros empleados en la polimerización. Ejemplos de polímeros anfífilicos son copolímeros que contienen unidades de  
55

(i) monómeros hidrófugos monoetilénicamente insaturados y

(ii) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados o sus mezclas y/o monómeros básicos.

Monómeros

5 (i) hidrófugos, monoetilénicamente insaturados, adecuados son, por ejemplo, estireno, metilestireno, etilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, olefinas de C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub>, ésteres de ácidos carboxílicos de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados y alcoholes monohídricos, éteres de viniloalquilo, ésteres de vinilo o sus mezclas. De este grupo de monómeros se usan preferentemente isobuteno, diisobuteno, estireno y ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de etilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo y acrilato de sec.-butilo.

10 Los copolímeros anfífilicos contienen como monómeros hidrofílicos

(ii) preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido vinilosulfónico, ácido 2-acrilamidometilpropano sulfónico, ácido acrilamido-propano-3-sulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, ácido estirenosulfónico, ácido vinilofosfónico o sus mezclas en forma incorporada al polímero. Los monómeros ácidos pueden presentarse en forma de ácidos libres o en forma parcial o totalmente neutralizada.

15 Otros monómeros hidrofílicos adecuados son monómeros básicos. Pueden polimerizarse con los monómeros hidrófugos (i) solos o también en mezcla con los monómeros ácidos antes mencionados. Si se emplean mezclas de monómeros básicos y ácidos se generan copolímeros anfóteros que se cargan de modo aniónico o catiónico según la proporción molar de los monómeros ácidos a los monómeros básicos, respectivamente polimerizados.

20 Monómeros básicos son, por ejemplo, (met)acrilatos de di-alquilamino de C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>-alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> o cloruro de dialildimetilamino. Los monómeros básicos pueden estar presentes en forma de bases libres, de las sales con ácidos orgánicos o inorgánicos o en la forma cuaternizada con haluros de alquilo. La formación de sales o la cuaternización, en las cuales los monómeros básicos se vuelven catiónicos, puede efectuarse de manera parcial o total. Ejemplos de tales compuestos son metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dietilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo y/o dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmecrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida y/o cloruro de dialildimetilamonio.

30 Siempre que los copolímeros anfífilicos en forma del ácido libre no se han suficientemente hidrosolubles, éstos se emplean en forma de sales hidrosolubles; por ejemplo, se usan sales correspondientes de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio. Estas sales se preparan, por ejemplo, mediante neutralización parcial o total de los grupos libres de ácido de los copolímeros anfífilicos con bases; para la neutralización se usan, por ejemplo, lejía de sosa, potasa cáustica, óxido de magnesio, amoniaco o aminas tales como trietanolamina, etanolamina, morfolino, trietilamina o butilamina. De preferencia, los grupos ácidos de los copolímeros anfífilicos se neutralizan con amoniaco o con lejía de sosa. La hidrosolubilidad de los monómeros básicos o los copolímeros que contienen tales monómeros

35 incorporados al polímero, puede incrementarse, por el contrario, mediante neutralización parcial o total con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico o adicionando un ácido orgánico como ácido acético o ácido p-toluenosulfónico. La masa molecular de los copolímeros anfífilicos es, por ejemplo, de 1.000 a 100.000 y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1.500 a 10.000. Los números de ácido de los copolímeros anfífilicos son, por ejemplo, de 50 a 500, de preferencia 150 a 350 mg de KOH/g de polímero.

40 Particularmente se prefieren tales copolímeros anfífilicos que contienen incorporados al polímero

(i) 95 a 45 % en peso de isobuteno, diisobuteno, estireno o sus mezclas y

(ii) 5 a 55 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, hemiésteres de ácido maleico o sus mezclas.

De modo particularmente preferido se emplean copolímeros como estabilizantes para la miniemulsión los cuales contienen incorporados al polímero

45 (i) 45 a 80 % en peso de estireno,

(ii) 55 a 20 % en peso de ácido acrílico y dado el caso

(iii) adicionalmente otros monómeros.

50 Los copolímeros pueden contener opcionalmente, como otros monómeros (iii), unidades de hemiésteres de ácido maleico. Tales copolímeros pueden obtenerse, por ejemplo, copolimerizando copolímeros de estireno, diisobuteno o isobuteno o sus mezclas con anhídrido maleico en ausencia de agua y haciendo reaccionar los copolímeros con alcoholes después de la polimerización, en cuyo caso por mol de grupos de anhídrido en el copolímero se emplean 5 a 50% molares de un alcohol monohídrico. Alcoholes adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y ter.-butanol. Sin embargo, es posible hacer reaccionar también los grupos

anhídrido de los copolímeros con alcoholes polihídricos tales como glicol o glicerina. Sin embargo, la reacción en este caso se conduce solamente hasta que reaccione solo un grupo OH del alcohol polihídrico con el grupo anhídrido. Si los grupos anhídrido del copolímero no reaccionan completamente con alcoholes, la apertura de anillo de los grupos anhídrido no convertidos con alcoholes se efectúa adicionando agua.

5 Otros compuestos adecuados como estabilizantes para emulsiones de aceite en agua son, por ejemplo, polímeros usuales en el comercio de ácidos monoetilénicamente insaturados, así como polímeros injertados de N-vinilformamida sobre polialquilenglicoles, los cuales se describen, por ejemplo, en la publicación WO-A-96/34903. Las unidades injertadas de vinilformamida pueden hidrolizarse opcionalmente, por ejemplo, hasta 10%. La fracción de unidades de vinilformamida injertadas es preferentemente de 20 a 40 % en peso, respecto de polialquilenglicol. De preferencia se usan polietilenglicoles con masas moleculares de 2000 a 10,000.

Además, para la estabilización de las emulsiones de aceite en agua se toman en consideración polialquilenpoliaminas zwitteriónicas y polietileniminas zwitteriónicas. Tales compuestos son conocidos, por ejemplo, por la publicación EP-B-0 112 592. Estas pueden obtenerse, por ejemplo, alcoxilando primero una polialquilenpoliamina o una polietilenimina, por ejemplo, con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno y los productos de alcoxilación son cuaternizados a continuación, por ejemplo, con bromuro de metilo o sulfato de dimetilo y los productos cuaternizados, alcoxilados son sulfatados luego con ácido cloro sulfónico o trióxido de azufre. La masa molecular de las polialquilenpoliaminas zwitteriónicas es, por ejemplo, de 1000 a 9000, de preferencia 1500 a 7500. Las polietileniminas tienen preferentemente masas moleculares en el intervalo de 1500 a 7500 Dalton. Los otros estabilizadores antes mencionados se aplican opcionalmente en combinación con un agente tensioactivo para la estabilización de las emulsiones. Si se emplean, se usan, por ejemplo, en cantidades de 0,05 a 15 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, respecto de los monómeros.

Para obtener dispersiones poliméricas acuosas estables, es posible realizar la polimerización preferiblemente en presencia de coloide de protección. Estos tienen por lo regular masas moleculares medias  $M_w$  por encima de 500, de preferencia de más de 1000. Ejemplos de coloide de protección son alcoholes polivinílicos, derivado de celulosa como carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, polietilenglicoles, polímeros injertados de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo sobre polietilenglicoles, polietilenglicoles cerrados con grupos extremos en uno o en ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino, cloruros de polidialildimetilamonio y/o polisacáridos tales como, principalmente, almidones hidrosolubles, derivados de almidón y proteínas. Tales productos se describen, por ejemplo, en Römpp, *Chemie Lexikon*, 9ª edición, volumen 5, página 3569 o en Houben-Weil, *Methoden der organischen Chemie*, 4ª edición, volumen 14/2 capítulo IV *Umwandlung von Cellulose y Stärke* [Conversión de celulosa y de almidón] de E. Husemann y R. Werner, páginas 862 - 915 y en *Ullmanns Encyclopedia for Industrial Chemistry*, 6ª edición, volumen 28, páginas 533 y siguientes, en polisacáridos. Los coloides preferidos de protección son en este caso alcoholes polivinílicos y derivados de celulosa o sus mezclas.

Son adecuados, por ejemplo, todos los tipos de almidón, por ejemplo, tanto la amilosa como también la amilopectina, los almidones nativos, los almidones modificados de modo hidrófugo o hidrofílico, almidones aniónicos, almidones catiónicamente modificados, almidones degradados, en cuyo caso la degradación de almidón puede efectuarse, por ejemplo, de modo oxidativo, térmico, hidrolítico o enzimático y para la degradación de almidones pueden emplearse almidones tanto nativos como también modificados. Otros coloides de protección adecuados son dextrina almidones hidrosolubles reticulados tienen la capacidad de hincharse con agua.

Preferentemente, como coloide de protección se emplean almidones nativos, hidrosolubles, que pueden transferirse a una forma hidrosoluble con ayuda de la descomposición de un almidón, así como almidones catiónicamente modificar los como el almidón de patata oxidado. Particularmente se prefieren almidones aniónica mente modificados que han sido sometidos a una descomposición del peso molecular. La descomposición del peso molecular se realiza preferiblemente de modo enzimático. La masa molar media  $M_w$  de los almidones degradados es, por ejemplo, de 500 a 100.000, preferiblemente 1000 a 30.000. Los almidones degradados tienen, por ejemplo, una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 0,04 a 0,5 dl/g. Tales almidones se describen, por ejemplo, en la publicación EP-B-0 257 412 y en la publicación EP-B-0 276 770. Si en la polimerización se emplean coloide de protección, las cantidades aplicadas son, por ejemplo, de 0,5 a 50, principalmente de 5 a 40 % en peso, casi siempre de 10 a 30 % en peso, respecto de los monómeros empleados en la polimerización.

Para modificar las propiedades de los polímeros, la polimerización puede realizarse opcionalmente en presencia de al menos un regulador de polimerización ejemplos de reguladores de polimerización son compuestos orgánicos que contienen el azufre en forma enlazada, tal como dodecilmercaptano, tioglicol, etiltoetanol, di-n-butilsulfuro, di-n-octilsulfuro, difenilsulfuro, diisopropildisulfuro, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiourea, aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, formiato de sodio un formiato de amonio, alcoholes tales como, principalmente, isopropanol así como compuestos de fósforo tales como hipofosfito de sodio. Si en la polimerización se emplea un regulador, la cantidad usada respectivamente es, por ejemplo, de 0,01 a 5, de preferencia 0,1 a 1 % en peso, respecto de los monómeros empleados en la polimerización.

La emulsión de aceite en agua es polimerizada por radicales libres. La polimerización se efectúa casi siempre en presencia de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres. Como iniciador de polimerización pueden tomarse en cuenta todos los compuestos que pueden provocar una polimerización inicialmente son peróxidos, hidroperóxidos, compuestos azoicos y catalizadores de redox. Ejemplos de iniciadores pueden tomarse de la publicación WO-A-99/40123, página 32, renglón 45 a página 34, renglón 9. La polimerización también puede provocarse por acción de radiación rica en energía, tal como radiación ultravioleta o actínica o radioactiva, en cuyo caso se opera opcionalmente en presencia de al menos un sensibilizador. Preferiblemente se emplean aquellos iniciadores que si disuelven en la fase oleosa. La polimerización de los monómeros en la miniemulsión también puede efectuarse de modo electroquímico, con ayuda de rayos de microondas y/o por efecto de ultrasonido. La temperatura de polimerización es, por ejemplo, de 0 a 120 °C, y esta se realiza a temperaturas por encima de 100 °C a presión elevada en aparatos herméticos a la presión. Casi siempre la polimerización en suspensión se lleva a cabo en emulsión de aceite en agua en el intervalo de temperaturas de 0 a 95 °C.

Es un objeto de la invención, además, un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polímeros, que tienen un diámetro medio de partícula de al menos 1 µm y contienen un colorante fluorescente, mediante polimerización en suspensión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en una emulsión de aceite en agua, cuya fase dispersa contiene al menos un colorante fluorescente en al menos un monómero etilénicamente insaturados y presenta un diámetro medio de partículas de al menos 1 µm, en presencia de al menos compuesto tensioactivo, en cuyo caso la polimerización en suspensión se realiza en presencia de al menos 0,5 % en peso, respecto de los monómeros, de al menos un compuesto orgánico, no polimerizable, hidrófugo, de un polímero hidrófugo de al menos una olefina de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, de un siloxano con una masa molecular M<sub>w</sub> hasta de 5000 y/o poliestireno con una masa molecular M<sub>w</sub> hasta de 10000.

La polimerización en suspensión se realiza en presencia de 1 a 20 % en peso, respecto de los monómeros, de un compuesto hidrófugo, no polimerizable, orgánico, de un polímero hidrófugo de al menos una olefina de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, de un siloxano con una masa molecular M<sub>w</sub> hasta de 5000 y/o de un poliestireno con una masa molecular M<sub>w</sub> hasta de 10000. La polimerización en suspensión se realiza de preferencia en presencia de 0,5 a 50 % en peso de hexadecano y/o aceite blanco, de modo particularmente preferido en presencia de 2 a 20 % en peso de hexadecano y/o aceite blanco.

El contenido residual de monómeros de las dispersiones preparada según la invención puede reducirse mediante una desodorización química, tal como se describe, por ejemplo, por P.H.H. Araújo, C. Sayer, J. G. R. Poco, R. Giudici, en *Polymer Engineering and Science*, 2002 (42), 1442-1468 o se divulga en la publicación EP 1 375 530 B1.

El contenido de sólidos de las dispersiones acuosas es, por ejemplo, de 10 a 60 % en peso, de preferencia 20 a 45 % en peso y casi siempre se encuentra en el intervalo de 30 a 45 % en peso.

Las partículas poliméricas dispersadas contienen el compuesto hidrófugo y al menos un colorante fluorescente. Tienen un tamaño medio de partícula, por ejemplo, de 1 a 100 µm, de preferencia 1,1 a 25 µm y casi siempre de 1,1 a 10 µm y contienen al menos un colorante fluorescente en una cantidad, por ejemplo, de 0,001 a 10 % en peso, casi siempre de 0,01 a 1 % en peso. Los tamaños de partículas indicados del polímero en forma de partículas finas son tamaños de partícula promedio de peso, tal como pueden determinarse mediante dispersión de luz. Los procedimientos para esto son familiares para el experto en la materia, por ejemplo, por la publicación de H. Wiese en D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-vCH 1999, capítulo 4.2.1, páginas 40 siguientes y la bibliografía requisitada, así como H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 o H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429.

Las partículas dispersadas presentan una distribución uniforme de tamaño de partícula. La uniformidad puede caracterizarse, por ejemplo, por la llamada uniformidad

$$\frac{\sum X_i |d(v,0.5) - d_i|}{d(v,0.5) \sum X_i}$$

en la cual d<sub>i</sub> es el diámetro de la clase de tamaños i, X<sub>i</sub> designa la contribución medida de esta clase de tamaños a la distribución de tamaños, d(v,0.5) representa la mediana promedio de volumen y la suma abarca respectivamente todas las clases de tamaños i (*Mastersizer Reference Manual*, Malvern Instruments Ltd., Spring Lane South, Malvern, Worcs. WR14 1AT, U.K.). Puesto que la uniformidad así definida totaliza las desviaciones del promedio del volumen, los valores bajos significan una uniformidad más grande. Las partículas presentan una uniformidad por debajo de 1 en las mediciones de dispersión de luz, con evaluación según la teoría de Mie.

Secando las dispersiones acuosas se obtienen partículas poliméricas que tienen un diámetro medio de partícula de al menos 1 µm y que contienen al menos un colorante fluorescente, en forma de polvo. Ejemplos de métodos de secado son el secado por aspersión y el secado por congelamiento. Las partículas individuales se presentan en los polvos casi siempre como agregados de varias partículas individuales. Pueden someterse, por ejemplo, a una molienda en

seco o en húmedo. Por ejemplo, es posible moler los agregados de partículas individuales para obtener partículas con un tamaño medio de partícula de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , aunque debe prestarse atención a que las partículas pueden someterse a cargas mecánicas excesivas y destruirse. Los tamaños de partículas se encuentran luego en un intervalo que es característico para partículas poliméricas que se preparan mediante polimerización en miniemulsión, por ejemplo, según el procedimiento conocido por la publicación WO-A-99/40123.

Es objeto de la invención, además, el uso de dispersiones acuosas de polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización en suspensión por radicales libres o mediante polimerización en miniemulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en una emulsión de aceite en agua, cuya fase dispersada contiene al menos un colorante fluorescente en al menos un monómero etilénicamente insaturados y presenta un diámetro medio de partícula de al menos 10 nm, en presencia de al menos un compuesto tensioactivo y de al menos 0,5 % en peso, respecto de los monómeros, de al menos un compuesto hidrófugo, no polimerizable, orgánico, de un polímero hidrófugo de al menos una olefina de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  con una masa molecular  $M_w$  hasta de 10.000, de un siloxano con una masa molecular  $M_w$  hasta de 5.000 y/o poliestireno con una masa molecular  $M_w$  hasta de 10.000, así como el polvo que contiene al menos un colorante fluorescente, que puede obtenerse a partir de estas dispersiones de polímero respectivamente mediante secado para marcar materiales.

Las dispersiones acuosas de polímeros que pueden prepararse mediante polimerización en suspensión, que contienen al menos un colorante fluorescente y un compuesto hidrófugo y presentan tamaños medio de partícula de las partículas dispersadas de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , principalmente de 1,1 a 25  $\mu\text{m}$ , se usan para marcar materiales. Sin embargo, también es posible usar las dispersiones acuosas que pueden obtenerse mediante polimerización en miniemulsión según el procedimiento conocido de la publicación WO-A-99/40123, las cuales tienen un diámetro medio de partícula de <500 nm, en cuyo caso las dispersiones adecuadas contienen al menos un colorante fluorescente, así como dispersiones cuyas partículas poliméricas presente en un diámetro medio de partícula de >500 nm hasta de 1.000 nm y contienen al menos un colorante fluorescente. Tales dispersiones pueden prepararse, por ejemplo, emulsionando el tamaño medio de las gotas emulsionadas en agua de una solución de al menos un monómero hidrófugo, etilénicamente insaturados, de al menos un compuesto hidrófugo y al menos un colorante fluorescente a un valor en el intervalo de >500 nm hasta 1.000 nm y polimerizando la emulsión que puede obtenerse de aceite en agua por radicales libres de manera conocida según el procedimiento de polimerización en suspensión.

Las dispersiones acuosas, así como las dispersiones acuosas de polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización en miniemulsión, que contienen respectivamente al menos un colorante fluorescente un compuesto hidrófugo, así como los polvos de polímero que pueden prepararse a partir de las dispersiones, por ejemplo, mediante secado por aspersión, se usan, por ejemplo, para marcar materiales lignocelulósicos.

Se agregan en este caso, por ejemplo, a las sustancias marcadoras en una cantidad que en la mayoría de los casos se calcula de tal manera que la marcación en o sobre los materiales no pueda reconocerse a simple vista o prácticamente no se reconozca a simple vista.

El reconocimiento de la marcación se efectúa, por ejemplo, con ayuda de microscopía de barrido de láser, con ayuda de un microscopio de fluorescencia o con ayuda de un espectrómetro de fluorescencia.

El contenido de sólidos de las dispersiones acuosas es habitualmente de 1 a 70% en peso, de preferencia 10 a 50% en peso. Estas dispersiones pueden usarse para marcar directamente o después de diluirse con un medio de dispersión, de preferencia agua.

Las partículas de polímero que contienen al menos un colorante fluorescente, que se usan para marcar lignocelulósicos, mejoran la resistencia a la luz y por lo regular son resistentes a la luz, es decir son químicamente estables frente a la radiación solar. Además, son por lo regular estables a la migración, es decir que no afloran.

Debido a las propiedades ópticas fluorescentes especiales de las partículas es posible una detección dirigida durante el análisis. Estas se ocultan bien por la matriz autofluorescente y no son detectables sin medios auxiliares metodológicos. El principio de HICOM (Hierarchical Coding and Encoding of Materials), se basa en la introducción, así como en la detección de partículas de colorante fluorescente en una matriz.

Combinando estas partículas se hace posible además la codificación de una sustancia.

#### Microscopía

En el caso de la microscopía debe distinguirse en este caso entre microscopía óptica y microscopía de fluorescencia.

Los estudios con microscopía óptica son prácticos cuando debe hacerse visibles de la superficie de una muestra por encima de 1  $\mu\text{m}$ , mientras que con la microscopía de fluorescencia también pueden observarse partículas fluorescentes con un diámetro por debajo de 1  $\mu\text{m}$ . En la microscopía de fluorescencia, tal como en la espectroscopia de fluorescencia, se opera con una longitud de onda de excitación, así como una longitud de onda de emisión. Estas ambas longitudes de onda de la luz se ajustan teóricamente por medio de filtros de banda ópticos adecuados.

Citómetro de flujo

El citómetro de flujo es un método conocido en la técnica médica, en la industria química, aunque es relativamente nuevo, para detectar partículas fluorescentes. En este caso se puede partir de que las partículas pueden tinturarse de diferente manera con un colorante fluorescente adecuado según la química, la naturaleza hidrófuga, etc.

- 5 Estas partículas solicitadas con una longitud de onda ajustada al colorante. La longitud de onda de emisión de esta partícula fluorescentes se detecta y se evalúa tamaño y cantidad.

En estos estudios han sido usados citómetros comerciales LSR II y Accuri C6 de la compañía BD-Biosciences. La estructura práctica de los instrumentos consiste esencialmente en láseres en el intervalo de longitud de onda entre 380 y 630 nm sobre el lado de extinción, así como unidades de detección de 450 a 780 nm sobre el lado de emisión.

- 10 La muestra que va a medirse, en una concentración de alrededor de 1 mg/l, se enfoca de modo hidrodinámico y se guía aislado por medio del foco de un láser. La luz dispersa que se genera al pasar el rayo láser puede tratarse de manera sincrónica detectando a continuación por parte de varios detectores de fluorescencia según la cantidad de colorante contenida y según el tamaño mediante la dispersión adelante y lateral de la luz. Mediante una calibración correspondiente con partículas de referencia, es posible además calcular una distribución de tamaño de partícula a partir de la distribución detectada de las cantidades de colorante. La representación gráfica de las mediciones se efectúa mediante una aplicación bidimensional de varias fluorescencias una contra otra, en cuyo caso aquí tiene que prestarse atención a las combinaciones prácticas. También es posible la aplicación de dispersión hacia delante y hacia los lados frente a una fluorescencia.

**Ejemplos**

- 20 Marcación de materiales de madera

A modo de ejemplo ha sido demostrada la marcación de los materiales de madera mezclando aglutinantes con colorantes fluorescentes (véanse ejemplos 2, 3 y 4) así como mezclando los líquidos de resina de impregnación con colorantes fluorescentes (véanse ejemplos 6 y 7) y los agentes de marcación han sido detectados a continuación por medio del microscopio de fluorescencia.

- 25 Los agentes de marcación se designan a continuación como "HICOM".

Preparación de los agentes de marcación ("HICOM"), es decir de la dispersión acuosa de polímeros que contienen un colorante fluorescente

Fase acuosa

- |    |          |  |
|----|----------|--|
|    | 419,60 g | agua desmineralizada   |
| 30 | 274,89 g | solución acuosa al 10% de alcohol polivinílico (Mowiol 40-88, Fa. Kuraray) |
|    | 2,64 g   | solución acuosa al 2,5% de nitrito de sodio                                |

Fase oleosa

- |    |         |                             |
|----|---------|-----------------------------|
|    | 264 g   | metacrilato de metilo       |
|    | 33 g    | diacrilato de 1,4-butandiol |
| 35 | 33 g    | ácido acrílico              |
|    | 16,50 g | aceite blanco W530          |
|    | 0,01 g  | Lumogen F Rosa 285          |
|    | 0,28 g  | acetona                     |

Adición 1

- |    |        |                                     |
|----|--------|-------------------------------------|
| 40 | 2,31 g | perpivalato de ter.-butilo (al 75%) |
|----|--------|-------------------------------------|

Adición 2

- |  |        |                                       |
|--|--------|---------------------------------------|
|  | 7,70 g | hidroperóxido de ter.-butilo (al 10%) |
|--|--------|---------------------------------------|

Alimentación 1

- |    |        |                      |
|----|--------|----------------------|
|    | 20 g   | agua desmineralizada |
| 45 | 0,44 g | ácido ascórbico      |

5 La fase acuosa fue cargada previamente, la fase oleosa fue adicionada y fueron dispersadas durante 30 minutos a 5000 rpm con un agitador de disolución de alta velocidad. A continuación, fue adicionada la adición 1 y en 60 minutos se calentó a 60 °C a 130 rpm. A continuación, fue calentada a 70 °C 120 minutos y luego a 85 °C en 30 minutos y se mantuvo durante 60 minutos a 85 °C. La adición 2 fue adicionada y se dosificó la alimentación 1 en 60 minutos a 85 °C. Fue enfriada a temperatura ambiente y se obtuvo una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 33,6 % y un tamaño de partícula de  $D[0,5] = 2,88 \mu\text{m}$ .

#### Preparación del líquido de resina de impregnación

10 Una solución acuosa al 70% en peso de resina de impregnación Kauramin® 796 líquida de la compañía BASF SE (hoja técnica, m 6376 d, junio 2012, BASF SE) fue mezclada en proporción molar de formaldehído a melamina de 1,65:1 con 0,3 por ciento en peso del agente de curado H529 (hoja técnica, m 6225 e, febrero 2008, BASF SE) y 7 por ciento en peso de agua, de modo que resultó una solución de resina con un tiempo de turbiedad de 290 segundos. Soluciones acuosas de este tipo de resina de melamina del agente de curado se designan en general como "licor de resina de impregnación" o "licor". A este licor de resina de impregnación se adicionaron las partículas fluorescentes mediante mezcla de una solución acuosa madre de partículas fluorescentes (ejemplo: adición de 30 mg de solución madre da lugar a 9 mg de partículas de HICOM por 1 kg de resina).

#### Preparación de los impregnados de revestimiento y decoración

20 Con el licor preparado tal como antes fue secado un papel de revestimiento (peso superficial 25 g/m<sup>2</sup>) o un papel decorativo blanco (peso superficial 75 g/m<sup>2</sup>), en la cabina de secado con aire recirculado a 120°C durante 3 minutos. Los papeles obtenidos de esta manera tenían las siguientes capas de resina: 200% para revestimiento, 115% para papel decorativo, así como un contenido de humedad residual de 6,5%.

#### Compresión de los impregnados

25 Los impregnados de revestimiento fueron pensados a continuación a presión (25 bares) y a una temperatura de 180 °C conjuntamente con impregnados decorativos blancos sobre tablas de fibras de madera de 6 mm de grosor durante 30 segundos y después de enfriar a temperatura ambiente y almacenarse durante al menos 24 horas, fueron estudiados con el microscopio de fluorescencia.

#### Preparación del licor de cola

30 Una solución acuosa al 67% en peso de cola Kaurit® 347 líquida de la compañía BASF SE (hoja técnica, M 6167 d, febrero 2008, BASF SE) im proporción de formaldehído a urea de 1,09:1 fue mezclada con 0,4 % en peso de una solución acuosa de nitrato de amonio al 52% en peso y 14% en peso de agua.

A este licor de cola fueron adicionadas partículas fluorescentes mezclando una solución madre acuosa de partículas fluorescentes al 30% en peso (ejemplos: adiciones de 3,33 g, 333 mg o 33 mg de solución madre por kg de cola dan lugar a 1.000 mg, 100 mg, 10 mg de HICOM por kg de cola.

#### Fabricación de las tablas

35 950 g de la solución madre antes preparada se mezclan con 5,4 kg de virutas de madera de manera que resulta un encolado de 10% de atro (atro = resina sólida sobre madera seca). Las virutas de madera encoladas son prensadas en una prensa caliente a 210 °C y durante 180 segundos hasta obtener una tabla de rutas de madera de 19 mm de grosor, en cuyo caso la presión de prensado después de 60 segundos se reduce inicialmente de 40 bares a 20 bares y después de otros 60 segundos a 10 bar. Después de enfriar a temperatura ambiente y almacenar durante al menos 24 horas, se estudian las tablas de virutas de madera obtenidas por medio del microscopio de fluorescencia.

#### 40 Análisis y resultados de los experimentos

Después del procedimiento antes descrito, fueron fabricadas tablas de virutas reforzadas con HICOM y se investigaron con un microscopio de fluorescencia BZ 8000 (Keyence). Como criterio para una detección exitosa de las partículas de HICOM en las planchas de virutas, en las tablas de virutas se fijó una cantidad de al menos cinco partículas de HICOM por sección de imagen del tamaño de 2,3x1,7 mm.

45 Los papeles de revestimiento y decorativos pueden contener sustancias con efecto fluorescente incluso en bajas cantidades, las cuales pueden intercambiarse con las partículas de HICOM. Aquí se seleccionó como criterio para una detección exitosa de las partículas de HICOM una cantidad de al menos 100 partículas de HICOM por sección de imagen del tamaño de 2,3 x 1,7 mm.

ES 2 665 778 T3

Ejemplo No.:	1	2	3	4
Fracción de HICOM en la solución de cola	0 ppm	10 ppm (10 mg de HICOM por 1 kg de cola)	100ppm (100 mg de HICOM por 1 kg de cola)	1.000 ppm (1.000 mg de HICOM por 1 kg de cola)
Fracción de HICOM en tabla de virutas	0 ppm	1,5 ppm (9,5 mg de HICOM por 6,35 kg de tabla de virutas)	15 ppm (95 mg de HICOM por 6,35 kg de tabla de virutas)	150 ppm (950 mg de HICOM por 6,35 kg de tabla de virutas)
Cantidad de partículas de HICOM por sección de imagen	0	3	>6	>30
Detección exitosa	No	No	Si	Si

Ejemplo No.:	5	6
Fracción de HICOM en solución de impregnación de revestimiento	0 ppm	9 ppm (9 mg de HICOM por kg de resina de impregnación)
Fracción de HICOM en revestimiento compuesto por 50g de resina de impregnación y 25 g de papel de revestimiento	0 ppm	6 ppm
Cantidad de partículas por sección de imagen	<20	>500
Detección exitosa	No	Si

**REIVINDICACIONES**

1. Materiales lignocelulósicos que contienen
- 5 A) 30 a 98,9997 % en peso de sustancias que contienen lignocelulosa (componente A),
- B) 1 a 50 % en peso de un aglutinante seleccionado del grupo que se compone de resinas de aminoplasto, resina de fenolformaldehído, isocianato orgánico que tiene al menos dos grupos isocianato, o sus mezclas, opcionalmente con un agente de curado (componente B),
- C) 0 a 25 % en peso de partículas plásticas expandidas con la densidad aparente en el intervalo de 10 a 150 kg/m<sup>3</sup> (componente C) y
- D) 0 a 50 % en peso de celulosa de microfibras (componente D),
- 10 E) 0 a 10 % en peso de papel decorativo (componente E),
- F) 0 a 10 % en peso de barniz decorativo (componente F),
- G) 0 a 50 % en peso de aditivos (componente G),
- H) 0,0003 a 3 % en peso de un agente de marcación (componente H), caracterizados porque el agente de marcación (componente H)
- 15 a) es un colorante individual o una mezcla de 2 a 12 colorantes diferentes seleccionados del grupo de cumarina, perileno, terrileno, quaterileno, naftalimida, cianina, xanteno, oxazina, antraceno, naftaceno, antraquinona o tiazina y
- b) son partículas del polímero con una distribución de tamaños de partícula en el intervalo de 0,05 a 50 mm en las cuales se incrusta un colorante fluorescente
- 20 y la proporción de peso de la dispersión acuosa (componente H) a la sustancia que contiene lignocelulosa (componente A) es de 0,001:1 a 0,2:1.
2. Materiales lignocelulósicos según la reivindicación 1, caracterizados porque para el polímero en el agente de marcación (componente H), como monómeros
- 25 (a) etilénicamente insaturados se emplea un monómero hidrófugo del grupo de éster de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> del ácido acrílico, éster de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> del ácido metacrílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estireno, cloroestireno y/o  $\alpha$ -metilestireno,
- (b) opcionalmente monómeros hidrofílicos del grupo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, ácido vinilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido estirenosulfónico, sales de los ácidos mencionados, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de hidroxil alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> de ácidos carboxílicos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, acrilatos de di-alquilamino de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>-alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, metacrilatos de dialquilamino de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>-alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida y/o N-vinilpirrolidona y
- 30 (c) opcionalmente al menos un monómero con efecto reticulador que tiene al menos dos enlaces dobles en la molécula.
3. Material lignocelulósico según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque las mezclas de monómeros, empleadas para el polímero en el agente de marcación (componente H), contienen
- 35 (a) 60 a 100 % en peso de al menos un monómero hidrófugo,
- (b) 0 a 30 % en peso de al menos un monómero hidrofílico y
- (c) 0 a 40 % en peso de al menos un monómero con efecto reticulador que tiene al menos dos enlaces dobles.
4. Materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el agente de marcación (componente H) son partículas de polímero con una distribución de tamaños de partícula en el intervalo de 0,5 a 20  $\mu$ m, en las cuales se incrusta un colorante fluorescente.
- 40 5. Materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque el agente de marcación (componente H) son partículas poliméricas con una distribución de tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 10  $\mu$ m, en las cuales se incrusta un colorante fluorescente.
- 45 6. Materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque el agente de marcación (componente H) es una dispersión acuosa que contiene 0,00005 a 60 % en peso de partículas de polímero que contienen colorante(s) fluorescente(s).

7. Materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque la proporción en peso de la dispersión acuosa (componente H) al componente A es de 0,0001:1 a 0,2:1.
8. Materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque el material lignocelulósico se marca de manera no homogénea u homogénea, parcial o totalmente distribuido.
- 5 9. Materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque el material lignocelulósico se marca completamente.
10. Materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque el material lignocelulósico se marca completamente y homogéneamente distribuido.
- 10 11. Material lignocelulósico según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el material lignocelulósico se marca de manera incompleta y la marcación se encuentra en al menos una de las superficies del material de madera.
- 15 12. Procedimiento para la preparación de materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque primero se mezcla el agente de marcación (componente H) con al menos un componente seleccionado del grupo de A), B), C), D) o G), antes de que el (los) componente(s) tratado(s) se mezclen con los componentes no tratados seleccionados del grupo de A), B), C), D) o G).
13. Procedimiento para la preparación de materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el agente de marcación (componente H) se mezcla con el componente E) y el componente E) marcados se usa para recubrimiento de al menos una superficie de un material lignocelulósico que se compone de los componentes A), B), C), D), F) y G).
- 20 14. Procedimiento para la preparación de materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el agente de marcación (componente H) se mezcla con el componente F) y el componente F) marcados se usa para el recubrimiento de al menos una superficie de un material lignocelulósico que se compone de los componentes A), B), C), D), E) y G).
- 25 15. Uso de un agente de marcación (componente H) para identificación de materiales lignocelulósicos según una de las reivindicaciones 1 a 11.