



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 642**

51 Int. Cl.:
C09J 131/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08158747 .9**

96 Fecha de presentación : **23.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2138548**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **Dispersión polimérica en emulsión resistente al calor.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2011

73 Titular/es: **Wacker Chemie AG.**
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE

72 Inventor/es: **Zecha, Helmut**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 361 642 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

Dispersión polimérica en emulsión resistente al calor

5 Campo de la Invención

Esta invención se refiere a dispersiones poliméricas acuosas obtenibles mediante la polimerización en emulsión de partículas copoliméricas con una base de éster vinílico y una o varias amidas de ácido (met)acrílico y N-alquiloil acrilamida como co-monómero o co-monómeros adicionales, estabilizadas en presencia de poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado. Las dispersiones poliméricas acuosas de la invención proporcionan resistencia térmica y resistencia al agua mejoradas de los enlaces del material elaborado con las formulaciones adhesivas que comprenden tales dispersiones poliméricas acuosas. Esta invención permite adicionalmente una reducción de la cantidad de formaldehído en la formulación adhesiva que incorpora dicha dispersión polimérica acuosa, y se refiere al uso de dicha formulación adhesiva para aglutinantes, especialmente para adhesivos para madera o colas para madera y adhesivos para papel y embalajes. Especialmente esta invención proporciona colas resistentes al agua y resistentes al calor para madera. Esta invención adicionalmente se refiere a un procedimiento de polimerización en emulsión para obtener la dispersión polimérica acuosa de la invención.

20 Antecedentes de la Invención

Existen diferentes modos de estabilizar dispersiones, obtenidas mediante polimerización en emulsión para evitar la coagulación de las partículas poliméricas: convencionalmente, esto se logra mediante el uso de tensioactivos iónicos o no iónicos o mediante el uso de iniciadores cargados, dando como resultado la repulsión electrostática de las respectivas partículas. El documento EP 0 547 507 A1 describe dispersiones adhesivas acuosas sobre la base de la copolimerización de éster vinílico/éster acrílico para proporcionar adherencia con resistencia térmica mejorada. El producto copolimerizado de éster vinílico/éster acrílico comprende unidades co-monoméricas de éster metacrílico. D1 describe la preparación de un producto polimerizado mixto en presencia de emulsionantes aniónicos. Otra manera de estabilizar dispersiones poliméricas acuosas es el uso de coloides protectores. El uso de poli(alcohol vinílico) (PVOH) ha atraído especialmente cierta atención en el pasado reciente y tradicionalmente se separa estrictamente el uso del PVOH completamente hidrolizado, y el PVOH parcialmente hidrolizado, debido a diferentes requerimientos y funcionamiento.

Un polímero en emulsión con una base de éster vinílico, especialmente el basado en acetato de vinilo (VAC), obtenido mediante polimerización de radicales libres en fase acuosa en presencia de poli(alcohol)vinílico (S-PVOH) convencional se ha descrito hace algún tiempo, p. ej. en el documento DE 727 955. El uso de tal emulsión de poli(acetato de vinilo) en adhesivos ha sido revisado p. ej. por H.L. Jaffe, F. M. Rosenblum y W. Daniels en Handbook of Adhesives, ISBN 0-442-28013-0, ed. de Irving Skeist, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, págs. 381 - 407 (Referencia [1]). Se ha informado de algunas ventajas del uso de la protección con partículas de poli(alcohol)vinílico, tales como la buena maquinabilidad, la fácil limpieza, la buena adherencia en mojado, la rápida velocidad de endurecimiento, la rápida respuesta de espesamiento, la buena resistencia térmica, el bajo grado de bloqueo, y la capacidad de entrecruzamiento. Se mencionan ventajas adicionales tales como el buen comportamiento de flujo (tixotrópico), el comportamiento sin eslingado, sin desconchamiento o sin torneado en la máquina, mejor resistencia al agua que las películas poliméricas en emulsión VAC estabilizadas con tensioactivos, buena adherencia a sustratos celulósicos tales como madera o papel, buen tiempo de apertura de la película adherente. Adicionalmente, el poli(alcohol)vinílico mejora la fuerza cohesiva de una película polimérica y la resistencia a la fluencia en caliente de una unión.

Una ventaja comparativa asociada convencionalmente a las ventajas del poli(alcohol)vinílico en adhesivos para madera es la sensibilidad al agua de las películas poliméricas y de la unión de madera del adhesivo. Esto parece ser debido al hecho de que el propio poli(alcohol)vinílico es un polímero soluble en agua.

Para los adhesivos para madera la fuerza de cohesión de la unión en seco, en particular a temperatura ambiente, es de primordial importancia. Por añadidura, existen exigencias adicionales de adhesivos para madera de alta calidad, entre las que la resistencia al agua de la unión, así como su resistencia térmica y a la fluencia juegan un papel significativo. Por lo tanto, existen procedimientos convencionales para la resistencia al agua (DIN EN 204/205), para la resistencia térmica o WATT (DIN EN 14257) y para la resistencia a la fluencia (B.S. 3544).

Los requerimientos adicionales para los adhesivos para madera están relacionados con sus propiedades reológicas, tales como la viscosidad y su dependencia de la velocidad de cizalla, su vida útil o estabilidad, incluyendo su estabilidad coloidal en general y su estabilidad de viscosidad en particular. Adicionalmente, el adhesivo proporcionará una alta velocidad de endurecimiento de la unión de madera por un lado, y por otro lado proporcionará un tiempo de apertura suficientemente largo.

Con respecto a los adhesivos acuosos para madera se sabe de la técnica anterior (documento US 3.301.809, documento US 3.563.851, documento DE 2 620 738, documento EP 433 957, documento DE 196 49 419, documento EP 1 505 085, documento EP 1 304 339) que las colas resistentes al agua que cumplen los requerimientos de la clase de resistencia al agua D3 de acuerdo con DIN EN 204/205 son copolímeros acuosos preferiblemente de acetato de vinilo (VAC) y N-metilol acrilamida (NMA), preparados en presencia de poli(alcohol)vinílico (PVOH). Estos copolímeros se formulan con un catalizador ácido o un ácido de Lewis, tales como las sales metálicas, p. ej. cloruro de aluminio, con lo que estos denominados catalizadores actúan también como agente complejante para el PVOH (EP 1 240 268 B1) y adicionalmente como catalizador ácido de un post-entrecruzamiento de la funcionalidad NMA. Están disponibles varios productos comerciales que siguen tal estrategia de composición, que proporcionan resistencia al agua de tipo D3. Tales adhesivos para madera pueden proporcionar resistencia al agua de tipo D3 y suficiente resistencia térmica o WATT de la unión en términos de WATT 91 de acuerdo con DIN EN 14257 de al menos 6 N/mm². Un ejemplo de tales productos comerciales es, p. ej. VINAC® DPN 15. Tales productos tienen la desventaja de que su estabilidad de la viscosidad es deficiente después de su almacenamiento bastante por encima de la temperatura ambiente, p. ej. a 50°C. Debido al comienzo de la reacción de entrecruzamiento de los grupos N-metilol, su viscosidad puede aumentar espectacularmente e irreversiblemente como se muestra en el documento DE 103 35 673 B4. El documento DE 103 35 673 B4 por lo tanto intenta reducir la cantidad de contenido de NMA y compensa la reducción de la resistencia al agua mediante la adición de p. ej. etilenureas cíclicas.

Ciertas aplicaciones requieren una resistencia al agua mucho más alta que el grado D3 y por lo tanto existe una demanda creciente de adhesivos para madera resistentes al agua D4 que conservan ventajas adicionales de los adhesivos acuosos D3 conocidos. Entre esas ventajas se encuentran la estabilidad de almacenamiento y la resistencia térmica a largo plazo.

Grado de hidrólisis de PVOH utilizado en la polimerización

El término S-PVOH según se utiliza en la presente memoria define un poli(alcohol)vinílico no modificado o convencional obtenido mediante hidrólisis o saponificación de un homopolímero de acetato de vinilo, como describen p. ej. F. L. Marten y C. W. Zvanut en "Polyvinyl Alcohol - Developments", C.A. Finch (Ed.), Wiley, Chichester, 1992 (Referencia [2]). Los grupos terminales iniciadores que resultan de los compuestos formadores de radicales utilizados en la polimerización temprana de acetato de vinilo se omiten en su mayor parte si no incluyen una funcionalidad especial.

El término X-PVOH según se utiliza en la presente memoria define un poli(alcohol)vinílico obtenido mediante hidrólisis de un copolímero de acetato de vinilo que incluye al menos un co-monómero X o compuestos X con una funcionalidad especial tales como compuestos o iniciadores que forman radicales funcionales o compuestos de transferencia de cadena. Los ejemplos de los co-monómeros X han sido proporcionados p. ej. por T. Okaya en la Referencia [2], págs. 77 - 103, o por M. Maruhashi en la Referencia [2], págs. 157 - 194. Los ejemplos de los compuestos X con una funcionalidad especial han sido descritos por T. Okaya y T. Sato en la Referencia [2], págs. 105 -156. También se hace referencia a D. B. Farmer en la Referencia [2], págs. 433 - 468.

Entre los compuestos de X-PVOH, los poli(alcoholes)vinílicos modificados que contienen unidades de etileno de menos de alrededor de 15% en moles disfrutan de un interés creciente en la polimerización en emulsión de éster vinílico, como se describe en JP 911002. El X-PVOH, que ha sido modificado exclusivamente o entre otros con unidades de etileno dentro de la cadena polimérica es referido como E-PVOH en el sentido de la presente invención. Otro grupo interesante de poli(alcohol)vinílico modificado es el PVOH que contiene grupos acetoacetilo que es referido como A-PVOH. El término PVOH incluye tanto S-PVOH y X-PVOH, que a su vez incluye E-PVOH o A-PVOH.

Los compuestos de PVOH difieren en el peso molecular o la distribución de peso molecular, en el grado de hidrólisis o en la distribución de la hidrólisis, o en otras palabras en el contenido residual de grupos acetilo, y en la distribución en la longitud de la secuencia o la fragmentación en bloques "blockiness" de los grupos acetilo residuales y, en el caso de X-PVOH también en la cantidad y la distribución en la longitud de la secuencia del grupo X modificador.

Los grados de PVOH parcialmente hidrolizado (de 85 a 92% en moles, en particular de 87 a 89% en moles) son utilizadas comúnmente como protector de coloide en la polimerización en emulsión industrial de ésteres vinílicos, especialmente de VAC, mientras que los grados de PVOH completamente hidrolizado no se utilizan normalmente durante la polimerización en emulsión industrial. En vez de eso, se pueden añadir después de completar la polimerización para aumentar la resistencia al agua de las películas de látex; compárese p. ej. H. Y. Erbil en "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., 2000, (Referencia [3]), págs. 150 - 154. También de acuerdo con la Referencia [3], págs. 84 - 86, se prefieren los grados de PVOH parcialmente hidrolizado que comprenden alrededor de 12% en moles de grupos acetato en la polimerización en emulsión debido a su mejor equilibrio de propiedades hidrófilas e hidrófobas. De acuerdo con el documento US 3.827.996 el uso de PVOH con un contenido medio de acetato

residual de menos de 3% en moles, es decir con un grado de hidrólisis por encima de 97% en moles, da como resultado dispersiones con estabilidad deficiente. Asimismo, de acuerdo con el documento US 5.434.216 se está de acuerdo por lo general que con un grado creciente de hidrólisis del poli(alcohol)vinílico por encima de 88%, su capacidad para realizar una protección eficaz del coloide disminuye. El documento US 5.434.216 depende del uso de una combinación de S-PVOH completamente hidrolizado que tiene un grado de hidrólisis de 95 a 99,5% y S-PVOH parcialmente hidrolizado que está hidrolizado en 88%. En los documentos GB 1 228 380, EP 0 851 015 B1, DE 199 41 904 A1 y US 3.925.289 como ejemplos de una multitud de patentes comparables se describe que se puede utilizar PVOH completamente o casi completamente hidrolizado como un ingrediente de adición de post-polimerización, en emulsiones acuosas de acetato de vinilo. Ninguno de estos productos, no obstante, satisface los requerimientos D4 avanzados (DIN EN 204/205) de resistencia al agua en las condiciones de encolado convencionales.

Se acepta que la sensibilidad al agua de una película polimérica y la propiedad estabilizadora del coloide son cuestiones contrapuestas, siendo la última propiedad particularmente baja en la polimerización en emulsión que utiliza grados de PVOH completamente hidrolizado convencional (véase p. ej. la Referencia [1]).

Como ejemplo, se utilizó el 98,8% en moles de PVOH hidrolizado en una cantidad de 5 % en peso basándose en la emulsión total de poli(acetato de vinilo) de 50 % en peso de sólidos, y se utilizó peróxido de hidrógeno como iniciador en presencia de ácido tartárico. Este producto no es adecuado como adhesivo para madera en términos de suficiente fuerza de unión. Adicionalmente, tal producto revela una resistencia térmica y una estabilidad escasas (Hayashi, Polym. Plast. Technol. Eng., 27(1998), 61).

Noro (Br. Polymer Journal 2(1970)128; citado en [3], pág. 283) informa de que cuando se utilizó PVOH completamente hidrolizado como protector de coloide en la polimerización VAC con el fin de mejorar la resistencia al agua, la estabilidad de almacenamiento fue escasa.

Se ha informado de varios estudios científicos que comparan el injerto de un monómero de VAC sobre PVOH parcialmente hidrolizado y sobre PVOH completamente hidrolizado. Los métodos utilizados para identificar el "injerto" son tan diferentes como los resultados referidos, compárese p. ej. Farmer en [2]. Ninguna de las recetas descritas hasta ahora, no obstante, incluyendo solo PVOH completamente hidrolizado, es adecuada como adhesivo para madera.

El documento DE 2 139 262 describe un procedimiento para preparar látex estables de copolímeros de VAC y NMA, que contienen un PVOH completamente hidrolizado y un tensioactivo. El PVOH tiene un grado de hidrólisis de al menos 91%. El documento US 3.730.933 describe un procedimiento de polimerización en emulsión de VAC/NMA, que utiliza de 0,5 a 7 partes de NMA para mejorar la estabilidad y la resistencia al agua. Aparte del PVOH completamente hidrolizado, no se necesita tensioactivo pero se puede utilizar como agente estabilizador. El PVOH utilizado tiene un grado de hidrólisis de al menos alrededor de 93%. Los productos obtenidos se utilizan para unir madera. La resistencia al agua lograda, no obstante, no satisface el grado D4. Adicionalmente, los productos adolecen de una vida útil escasa, es decir la viscosidad del adhesivo se duplica en unos pocos días. Adicionalmente, sigue necesiéndose mejorar la baja estabilidad frente a la temperatura de la viscosidad debido a la tendencia a la gelificación. La propiedad de resistencia térmica no se considera.

El documento US 5.434.216 describe una emulsión resistente al agua para un adhesivo de carpintería basado en un polímero de VAC/NMA, preparado en presencia de una combinación de PVOH hidrolizado 88% e hidrolizado en 95 a 99,5%, o más. El producto muestra resistencia al agua mejorada de la unión de madera cuando se formula con una resina fenólica y cloruro de aluminio ácido.

El documento WO 94/22671 describe una emulsión de copolímero de injerto de formaldehído-PVOH libre, sin tensioactivo para productos no tejidos que comprende de 12 a 35 % en peso de PVOH basándose en el peso de sólidos, donde al menos 75% del PVOH está hidrolizado en al menos 98% y alrededor de 65 a 88% de un monómero vinílico y/o acrílico por peso de sólidos, que es sometido a copolimerización de injerto con el PVOH a través de polimerización en emulsión. No se describe ninguna combinación específica de un éster vinílico y un amiduro de ácido acrílico. De nuevo, tal producto no proporciona suficiente resistencia al agua.

El documento US 4.521.561 describe la polimerización en emulsión de VAC/etileno (VAC/E) en presencia de PVOH parcialmente y completamente hidrolizado. El látex resultante proporciona un aumento de espesamiento del plasificante cuando se combina con un PVOH parcialmente o completamente hidrolizado después de la polimerización.

El documento US 5.633.334 también describe una polimerización en emulsión de VAC o VAC/E utilizando una combinación de un grado de PVOH hidrolizado en 80%, hidrolizado en 88% e hidrolizado en 96% proporcionando un producto compatible con un PVOH completamente hidrolizado añadido en una post-polimerización.

El documento EP 0 484 822 B1 está dirigido a una polimerización en emulsión de VAC/E utilizando una combinación PVOH que consiste en un PVOH parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular; un PVOH parcialmente hidrolizado de peso molecular intermedio; y un PVOH completamente hidrolizado de peso molecular intermedio, o de alto peso molecular, o mezclas de los mismos. El producto proporcionó tanto una alta adherencia en mojado como propiedades del rango de adherencia mejoradas.

El documento US 4.043.961 ilustra la necesidad de emplear un tensioactivo para la polimerización en emulsión de VAC/E con el fin de obtener buena estabilidad en emulsión en el evento en el que se utiliza PVOH completamente hidrolizado como único PVOH. El PVOH total utilizado contiene al menos 20 % en peso de un X-PVOH modificado especial que contiene de alrededor de 1 a 10 % en peso de metacrilato de metilo.

El documento JP 2002265506 A describe un procedimiento de polimerización en emulsión de dos fases de VAC donde se utiliza en una primera fase de 5 a 20 % en peso basándose en el monómero total de un PVOH que tiene un grado de saponificación de al menos 95% en moles, y en la segunda fase se aplica de 10 a 50 % en peso basándose en el monómero total de un PVOH que tiene un grado de saponificación de menos de 95% en moles. El producto resultante es superior en la propiedad de dilución acuosa, evitando la sedimentación de las partículas. La cantidad total de PVOH utilizada es de 15 a 50 % en peso, preferiblemente de 20 a 45 % en peso, basándose en el monómero total.

En la actualidad no existen dispersiones de aglutinantes asequibles comercialmente que empleen exclusivamente PVOH completamente hidrolizado debido a los problemas asociados con la estabilidad de las partículas poliméricas o la carencia de estabilidad coloidal y estabilidad de la viscosidad.

PVOH modificado (X-PVOH; E-PVOH)

El uso de PVOH completamente hidrolizado en la polimerización en emulsión de sistemas acrílicos o estireno/acrílicos como se describe en el documento US 2005/0197441 hace referencia a X-PVOH completamente hidrolizado; el documento EP 0 812 863 describe los límites de la utilización de PVOH como estabilizador en sistemas acrílicos y específicamente describe el uso de una combinación de S-PVOH completamente y parcialmente hidrolizado en presencia de un agente de transferencia de cadena para la polimerización en emulsión acrílica.

Recientemente el uso de E-PVOH, tal como poli(alcohol)vinílico que tiene unidades de etileno en una cantidad principalmente de menos de 15% en moles en la cadena, ha suscitado un interés creciente en la polimerización en emulsión de ésteres vinílicos, con frecuencia tales grados de E-PVOH están casi completamente o completamente hidrolizadas.

El uso de E-PVOH (grado de hidrólisis > 95% en moles hasta > 99% en moles), como dispersante en la polimerización en emulsión de monómeros de éster vinílico, preferido VAC, se describió p. ej. en los documentos US 6.451.898, EP 0 692 494 B1, JP 2001172591 A; JP 3563189 B2; JP 1998226774 A; JP 2001106855; JP 20044002888; KR 1020020022592 A; JP 10226774 A; JP 09227748 A; JP 2002241411; US 6,780,931 B2; y JP 2001261913. Estos documentos ilustran la mejora de la resistencia al agua - estimada de diferentes maneras - cuando se compara con el poli(alcohol)vinílico (S-PVOH) convencional, especialmente cuando la comparación se realiza con S-PVOH parcialmente hidrolizado, y la mejora de la estabilidad de la viscosidad de los productos de dispersión acuosos obtenidos.

Todas estas referencias informan de la polimerización de acetato de vinilo, y aunque en términos generales se menciona la opción de un co-monómero en algunas de las referencias, no existe descripción de un co-monómero específico. Adicionalmente, ninguna de estas referencias menciona o cumple los requerimientos de calidad de resistencia térmica para madera unida. En contraste, se muestra que tales productos proporcionan una escasa resistencia térmica en términos de WATT 91. Ninguna de las dispersiones descritas en las referencias mencionadas antes, que comprenden E-PVOH completamente hidrolizado, proporciona una resistencia al agua mejorada cumpliendo los requerimientos D4 cuando se utilizan en una formulación adherente.

De acuerdo con el documento US 6.451.898 B1 las dispersiones acuosas que contienen PVOH completamente hidrolizado tienen una resistencia al agua y una fluidez en un revestimiento de alta velocidad relativamente buenas, pero son problemáticas ya que su viscosidad aumenta enormemente y por lo tanto se gelifican pronto cuando se dejan a bajas temperaturas. Por otra parte, una dispersión acuosa, que contiene PVOH parcialmente hidrolizado tiene propiedades mejoradas ya que su viscosidad aumenta y su tendencia a la gelificación a bajas temperaturas se retarda, mientras que la resistencia al agua es escasa. Ningún intento ha tenido éxito hasta ahora en la realización de PVOH acuoso que contiene dispersiones con buena resistencia al agua y buena estabilidad de la viscosidad a baja temperatura. Si bien se ha propuesto el E-PVOH para su uso en emulsiones acuosas, las dispersiones que contienen E-PVOH muestran solo estabilidad de la viscosidad a alta temperatura insuficiente. Esta situación se ha comentado también en los documentos US 5.599.870, JP 2001172591A, JP 2002241411, US 2002/0065361 A1.

La técnica anterior ilustra de este modo que si se utiliza S-PVOH completamente hidrolizado como estabilizador coloidal en las dispersiones de éster vinílico, tales productos adolecerán de inestabilidad de la viscosidad especialmente a bajas temperaturas.

5 El documento EP 1 493 793 B1 sugiere una formulación adhesiva basada en un polímero en emulsión VAC acuoso preparado en presencia de E-PVOH, y de un segundo PVOH añadido en la post-polimerización. El uso de este segundo PVOH conduce a una mejora de las propiedades reológicas del adhesivo, proporcionando una película adhesiva homogénea y un adhesivo sin tendencia a la formación de coágulos. Las formulaciones obtenidas de acuerdo con el documento EP 1 493 793 B1 no proporcionan mejor resistencia al agua que D3 (DIN EN 204/206).
10 Adicionalmente, el E-PVOH, utilizado como único protector de coloide en la polimerización en emulsión de VAC (EP 1 493 793 B1) da como resultado dispersiones que muestran mal comportamiento de flujo y aumento de la cantidad de coágulos, que podrían no mejorar suficientemente mediante la adición de tensioactivo adicional.

15 El documento JP 2001261912 describe una emulsión acuosa que comprende, como dispersoide, un polímero que tiene unidades monoméricas de éster vinílico, y, como dispersante, una composición que comprende un E-PVOH que tiene un grado de saponificación de al menos 95% en moles en combinación con parcialmente S-PVOH hidrolizado con el fin de resolver el problema de la viscosidad.

20 Los documentos JP 2001261912 y EP 1 493 793 B1 guardan silencio sobre algunas propiedades importantes de una cola para madera tales como las referentes a la velocidad de endurecimiento o la resistencia térmica de la unión. La resistencia térmica en términos de WATT 91 sometida a ensayo de acuerdo con DIN EN 14257 da como resultado fuerzas de unión muy por debajo de 4 N/mm². Los adhesivos para madera bien realizados proporcionan al menos 5 N/mm² de valor WATT, son más deseables al menos 6N/mm².

25 Además de una buena resistencia al agua hay muchos otros objetos que debe satisfacer un adhesivo para madera de alto rendimiento. Entre estos objetos las siguientes propiedades son importantes: bajo coágulo o contenido de grano; cierto comportamiento de enrarecimiento de cizalladura al nivel de viscosidad deseado excluyendo cualquier espesamiento por cizalla; suficiente estabilidad de almacenamiento en términos de estabilidad coloidal y constancia de la viscosidad; rápida velocidad de endurecimiento que es una alta velocidad de formación de la fuerza de unión,
30 suficiente resistencia térmica de la unión, alta resistencia a la fluencia de la unión, suficiente adherencia en madera dura, y baja o nula decoloración de la madera debida a la unión.

Acrilamida como co-monómero

35 También es bien sabido que en la polimerización en emulsión de un éster vinílico, tal como en la polimerización en emulsión de VAC, se pueden utilizar varios co-monómeros. Los copolímeros de VAC/E tienen una importancia industrial especial. Estos tienen menos relevancia para las colas para madera (que requieren alta resistencia al agua de tipo D3 o D4 y alta resistencia térmica de WATT 91 > 5 N/mm²) pero se utilizan ampliamente en adhesivos para papel y embalajes.

40 Se enumeran varios co-monómeros en los documentos JP 2001261912, US 6.451.898, JP 2001172591 A, JP 1998226774 A, JP 1998036801 A, JP 2002241411 A, y también en el documento US 3.644.257.

45 La polimerización en emulsión de VAC utilizando co-monómeros de tipo acrilamida se ha descrito en los documentos GB 835.651, GB 1.092.030, US 3.941.735, US 4.115.306, US 4.219.455, US 4.339.552, US 3.365.409, y en el documento US 3.577.376.

50 Los documentos GB 835.651, GB 1.092.030, US 3.365.409 y US 3.577.367 describen la copolimerización de acetato de vinilo y acrilamida (VAC/AMD) en presencia opcionalmente de un tensioactivo pero sin utilizar ningún PVOH como protector de coloide. Como se ha indicado en el documento US 4.219.455, estos productos no son adecuados como adhesivos para madera.

55 El documento US 4.339.552 describe la polimerización en emulsión de un éster vinílico, tal como VAC, con etileno en presencia de protector de coloide con funcionalidad hidroxilo, tal como PVOH parcialmente hidrolizado, mediante la inclusión en el copolímero de un monómero de amida, especialmente acrilamida (AMD) para proporcionar un producto con un contenido de gel incrementado, una adherencia mejorada y en términos generales, superior resistencia al flujo en frío. El documento US 4.339.552 guarda silencio completamente con respecto a la resistencia térmica de una unión de material. El producto descrito tiene adicionalmente una viscosidad desfavorablemente baja.

60 Se sabe que el uso de un monómero de acrilamida es ventajoso con respecto al aumento de rigidez y para proporcionar oportunidades para el entrecruzamiento (documento US 3.365.409), pero por otro lado la acrilamida puede ocasionar una escasa resistencia al agua (documento GB 835.651).

El documento JP 1998036801 A describe un adhesivo con una base acuosa, constituido por una emulsión acuosa que contiene un copolímero de VAC y al menos un monómero seleccionado entre ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo, met(acrilamida), N-metilol(met)acrilamida, ácido fumárico o sus ésteres, ácido maleico o sus ésteres, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios. Adicionalmente, se describe un adhesivo con una base acuosa, que por añadidura contiene S-PVOH como emulsionante. El producto proporciona un adhesivo con una alta velocidad de endurecimiento, que lo hace útil para adherir diferentes sustratos entre sí (p. ej., papel, madera, plásticos, metales, etc., en particular sustratos porosos). El producto del documento JP 1998036801 A, no obstante, proporciona menos de resistencia al agua de tipo D3 y no proporciona suficiente resistencia térmica, especialmente cuando se formulan adhesivos que contienen las dispersiones base del procedimiento de polimerización en emulsión.

El documento JP 2001302709 A describe la polimerización en emulsión de un polímero de tipo núcleo-coraza en presencia de S-PVOH, que comprende VAC como monómero formador del núcleo, y una mezcla de monómero con una base de VAC/ácido acrílico, que forma la coraza. El producto posee propiedades formadoras de película excelentes pero no proporciona una resistencia térmica adecuada de la unión de madera.

El documento JP 57190010 describe una copolimerización de VAC con un derivado de acrilamida, tal como NMA en presencia de un protector de coloide de un X-PVOH parcialmente hidrolizado en 88 a 91%, basándose en un polímero de acetato de vinilo que contiene ácido acrílico o sus derivados.

El documento US 3.870.673 describe un procedimiento para la preparación de una dispersión polimérica que está libre de emulsionantes en el que un éster vinílico, etileno y un compuesto de acrilamida se polimerizan en dispersión acuosa en presencia de un catalizador formador de radicales. No se utilizan tensioactivo ni PVOH en esta técnica anterior. Tal producto de nuevo no proporciona una resistencia térmica adecuada de la unión de madera.

El documento US 4.449.978 describe el uso combinado de NMA y acrilamida en una polimerización en emulsión de una copolimerización de VAE estabilizada con tensioactivo para reducir el contenido de formaldehído de un aglutinante no tejido, proporcionando no obstante una resistencia al agua y térmica demasiado baja que evita su uso en un adhesivo para carpintería.

Resistencia al agua D4 de la formulación adherente

Se han realizado varios intentos específicos para mejorar adicionalmente la resistencia al agua de la unión de madera para lograr una resistencia al agua de la clase D4 de acuerdo con DIN EN 204/205.

El documento EP 0 433 957 A2 describe una dispersión de copolímero de "injerto" de éster vinílico que contiene una sal metálica de ácidos monobásicos donde el copolímero de "injerto" de éster vinílico está compuesto de 2 a 12 % en peso de uno o más poli(alcoholes)vinílicos que tienen un grado de hidrólisis de 60 a 99% en moles y de 88-98 % en peso, basándose en el peso total de monómeros, de (a) ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos altamente ramificados, saturados que tienen 9 o 10 átomos de carbono, pivalato de vinilo, maleato de diisopropilo, fumarato de diisopropilo, o mezclas de los mismos; de (b) ésteres vinílicos distintos de (a) que tienen 1 a 18 átomos de carbono en el radical ácido; de (c) monómeros etilénicamente poliinsaturados copolimerizables y (d) de otros monómeros mono-etilénicamente insaturados copolimerizables. Los poli(alcoholes)vinílicos parcialmente hidrolizados que tiene un grado de preferiblemente 75 a 95% en moles actúan como base de "injerto". La resistencia al agua D4 se puede lograr solo en caso de que se aplique N-alquilol acrilamida como opción de monómero monoolefínicamente insaturado que contiene nitrógeno, en cantidades mayores de 1 % en peso, basándose en el monómero total. Tal sistema es un sistema de dos componentes típico con una vida útil de solo unos pocos días después de añadir el catalizador ácido.

El documento US 5.545.648 y el documento EP 1 240 268 A1 describen adhesivos de emulsión acuosa basados en (co)polímeros de éster vinílico que contienen poli(alcohol)vinílico o polialdehídos parcialmente enmascarados en el PVOH. La resistencia al agua D4 se logra en los ejemplos basándose en dispersiones homopoliméricas de VAC obtenidas en presencia de PVOH parcialmente hidrolizado mediante entrecruzamiento del aldehído del PVOH. La vida útil del adhesivo, no obstante, está en el intervalo de solo horas o días.

El documento EP 0 778 290 A2 describe un sistema catalizador rédox para la polimerización en emulsión de radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados, que comprende al menos un agente oxidante y al menos un agente reductor que comprende un aldehído al menos bifuncional que tiene al menos 3 átomos de carbono que está completamente enmascarado como aducto de bisulfito. Los ejemplos demuestran que se puede lograr la resistencia al agua D4 utilizando el agente reductor descrito. La vida útil del adhesivo es comparable a las descritas en el documento US 5.545.648.

El documento US 5.391.608 y el documento US 5.439.960 describen composiciones adherentes para carpintería preparadas mediante un procedimiento de polimerización en emulsión de dos fases donde la primera fase

comprende la etapa de polimerización en emulsión de VAC con un monómero de post-entrecruzamiento en presencia de PVOH para producir un copolímero estabilizado con PVOH, que no contiene monómeros pre-entrecruzados y la segunda fase comprende una etapa de polimerización en emulsión de metacrilato de metilo (MMA) para producir un homo- o copolímero de MMA que contiene al menos 75 % en peso de MMA. La composición monomérica de la segunda fase también incluye un compuesto de N-metilol, tal como NMA, y un monómero de pre-entrecruzamiento, tal como cianurato de trialilo o maleato de dialilo. La polimerización se lleva a cabo utilizando un protector de coloide como agente estabilizador, que es generalmente un grado estándar de PVOH. Los productos resistentes al agua presentados en los ejemplos del documento US 5.391.608 que utilizan 3,4 % en peso de NMA en la primera fase muestran una escasa vida útil.

El documento US 6.872.278 B2 describe una composición adherente que comprende (a) una emulsión que comprende un polímero multi-fase que comprende (i) un polímero de la primera fase (carga inicial del reactor) que comprende de 0,5 % en peso a 3 % en peso de monómero de entrecruzamiento latente basado en el peso de monómero de primera fase y (ii) un polímero de la segunda fase estando (retardado) de dicho polímero de la primera fase; (b) un agente de entrecruzamiento con una base de formaldehído; y (c) un catalizador ácido. Se requiere que estos adhesivos pasen los requerimientos D4 de DIN EN204/205 y proporcionen una resistencia térmica WATT 91 de al menos 7 N/mm².

De acuerdo con los ejemplos del documento US 6.872.278 los monómeros de la fase 1 preferidos incluyen VAC y ésteres de ácido versático y NMA. Los monómeros de la segunda fase incluyen VAC/NMA o MMA/NMA.

La polimerización se lleva a cabo en presencia de un protector de coloide y un tensioactivo. La patente no describe el uso de PVOH de grado de saponificación mayor de 92% en moles. Resulta obvio de los ejemplos y las reivindicaciones del documento US 6.872.278 un buen funcionamiento con respecto a la resistencia al agua y térmica requiere el uso de cantidades excesivas del agente de entrecruzamiento con una base de formaldehído (b).

El documento WO 03/000818 se refiere a un adhesivo multi-componente que contiene al menos dos componentes A y B, donde (a) el componente A contiene al menos una dispersión polimérica, que comprende agua, al menos un polímero obtenible mediante polimerización en emulsión, al menos un protector de coloide, al menos una sal metálica ácida soluble en agua, y (b) el componente B contiene al menos una resina de entrecruzamiento. De nuevo se requiere un compuesto adicional que es una resina de entrecruzamiento.

El documento DE 199 41 904 describe el uso de copolímeros en emulsión con una base de VAC para unir tableros de aglomerado. Las emulsiones ilustradas en DE 199 41 904 solo logran resistencia al agua D4 después de presión en caliente. Por otra parte, en el mejor de los casos se logra un grado D3 dudoso.

El documento EP 1 304 339 describe una composición de látex polimérico con una base de acetato de vinilo de (a) PVOH parcialmente hidrolizado, (b) una mezcla monomérica que comprende VAC, y (d) opcionalmente uno o más co-monómeros adicionales, en presencia de (c) un agente de transferencia de cadena, teniendo dicha composición de látex polimérico con una base de VAC un tamaño medio de partícula ponderal ≥ 400 nm y un factor de enrarecimiento de cizalladura mayor que la composición de látex polimérico con una base de VAC (a), (b), y (d) obtenida sin la adición de un agente de transferencia de cadena. En el caso de la utilización de un éster vinílico de ácido versático como componente (d) resistencia al agua D4 fue obtenible en una formulación adhesiva para madera que contiene acetato de butilcarbitol como agente de coalescencia y cloruro de aluminio como catalizador. La vida útil de estas dispersiones está limitada a unos pocos días.

Los productos asequibles comercialmente que muestran resistencia al agua D4 adolecen generalmente de diversas desventajas: algunos de ellos solo proporcionan una resistencia al agua D4 dudosa, algunos de ellos adolecen de una vida útil demasiado baja muy inferior a 20 días, algunos de ellos son muy sensible con respecto al aumento de viscosidad a lo largo del tiempo cuando se aumenta la temperatura de almacenamiento, algunos de ellos adolecen de una resistencia térmica demasiado baja, algunos de ellos adolecen de un olor agresivo debido al compuesto de entrecruzamiento utilizado, algunos de ellos no son colas blancas pero muestran un color de amarillo a pardo no deseable. Otros requieren la adición de cantidades excesivas de compuesto de entrecruzamiento o resina a la formulación adhesiva.

Con respecto a la calidad de resistencia al agua D4 de un adhesivo acuoso para madera basado en copolímeros en emulsión de ésteres vinílicos y compuesto de N-alquilol, tales como NMA, convencionalmente se deben distinguir dos enfoques diferentes:

En primer lugar, una formulación adhesiva que no contiene un compuesto de entrecruzamiento, y en segundo lugar una formulación adhesiva que contiene un compuesto de entrecruzamiento adicional.

El uso de un compuesto de entrecruzamiento añadido a una formulación adhesiva proporciona las ventajas de que la resistencia al agua y térmica requeridas se pueden obtener fácilmente. Tales formulaciones no obstante adolecen de una vida útil reducida y/o de olor, y el uso del compuesto de entrecruzamiento añade costes a la formulación.

Por otro lado, las formulaciones adhesivas D4 que utilizan la adición de compuestos de entrecruzamiento, adolecen de una vida útil minimizada de la formulación ácida, o tienen un problema con otras propiedades, especialmente no proporcionan suficiente resistencia térmica de la unión de madera.

5 La técnica anterior no proporciona calidad de resistencia al agua D4 utilizando S-PVOH completamente hidrolizado en un adhesivo para madera. Adicionalmente, convencionalmente se supone que el uso solo de PVOH completamente hidrolizado como protector de coloide durante la polimerización en emulsión tiene un efecto perjudicial sobre la estabilidad coloidal durante la polimerización o sobre la vida útil, debido a la gelificación. El E-PVOH en polimerización en emulsión generalmente ocasiona problemas con la estabilidad coloidal durante la
10 polimerización en emulsión ya que el producto resultante contiene demasiado grano o las propiedades reológicas resultantes evitan el uso de la dispersión como adhesivo para madera (documento EP 1 493 793 B1). Si bien se ha informado de que algunos de los problemas se pueden superar utilizando combinaciones de S-PVOH parcialmente hidrolizado y E-PVOH completamente hidrolizado, los productos resultantes de la técnica anterior no proporcionan
15 resistencia al agua D4.

Objetos de la invención

La presente invención tiene el propósito por lo tanto de superar los numerosos inconvenientes identificados en la técnica anterior proporcionando una dispersión polimérica acuosa, útil como aglutinante en una formulación
20 adhesiva, proporcionando resistencia térmica mejorada de una unión de material, así como en particular, la resistencia al agua y térmica mejoradas en diferentes aplicaciones, p. ej. como adhesivo para madera o como adhesivo para papel y embalajes. Un objeto de esta invención es proporcionar una dispersión polimérica acuosa, útil como adhesivo para madera, obtenida mediante polimerización en emulsión de un copolímero de éster vinílico, que comprenda menos de 1 % en peso basándose en el monómero total de monómero de post-entrecruzamiento
25 funcionalizado con N-alquilol. Un objeto particularmente esencial de la presente invención es proporcionar un adhesivo para madera basado en una dispersión acuosa obtenido mediante polimerización en emulsión de un copolímero de éster vinílico y co-monómeros adicionales, que satisfaga los requerimientos de resistencia al agua de la clase D4 y que proporcione suficiente resistencia térmica de la unión de madera. En particular, un objeto de la invención es proporcionar un aglutinante, en particular una formulación adhesiva para madera, que contenga
30 exclusivamente PVOH completamente hidrolizado como protector de coloide que proporcione una resistencia al agua de la unión medida como valor D4 de acuerdo con DIN EN204/205 de al menos 4 N/mm², satisfaciendo de ese modo los requerimientos de resistencia al agua de la clase D4. El aglutinante debe proporcionar también además resistencia térmica mejorada en términos de WATT 91, mejor de al menos 6 N/mm².

35 La dispersión polimérica acuosa debe mostrar por añadidura una estabilidad de la viscosidad mejorada después de su almacenamiento a temperaturas muy por debajo y muy por encima de la temperatura ambiente. La vida útil en el sentido de la invención se define como el período de tiempo hasta que viscosidad de la dispersión polimérica acuosa se duplica. Adicionalmente la estabilidad de la viscosidad o procesabilidad a largo plazo de la formulación adhesiva que comprende la dispersión polimérica acuosa debe mejorar proporcionando buena procesabilidad o trabajabilidad
40 a lo largo de vario meses.

La dispersión polimérica de la presente invención debe minimizar adicionalmente el contenido de formaldehído o de los compuestos relacionados con el formaldehído.

45 El comportamiento reológico de la dispersión polimérica acuosa debe tener un enrarecimiento de cizalladura, es decir el factor de enrarecimiento de cizalladura SF debe ser preferiblemente positivo. El tamaño de partícula caracterizado como la mediana de la función de la distribución del volumen $x_{3,50}$ de la dispersión acuosa se debe mantener bajo, mejor por debajo de 3500 nm. El contenido de grano por encima de 40 μm debe ser bajo, en particular menor de 1000 ppm basándose en la dispersión polimérica acuosa.

50 Un objeto adicional de la invención es proporcionar una formulación adhesiva que haga uso de las ventajas de la dispersión polimérica acuosa para unir sustratos porosos o semiporosos entre sí o con otros sustratos incluyendo madera ding, aglomerado de madera, papel, cartulina, cartón corrugado, parquet, plástico esponjado, cemento, escayola, piel, artículos textiles, géneros no tejidos, alfombras, fibras de vidrio o fibras minerales, y similares.

55 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento de polimerización en emulsión para proporcionar las dispersiones poliméricas acuosas de la invención.

60 Estos y otros objetos resueltos por la presente invención resultarán evidentes a partir de la presente memoria y los ejemplos.

Breve Resumen de la Invención

De este modo, la presente invención se refiere a una dispersión polimérica acuosa obtenible mediante copolimerización en emulsión de monómeros de éster vinílico (a) en presencia de poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c), utilizando co-monómeros (b),
 5 donde los monómeros de éster vinílico (a) comprenden un primer componente (a1) de uno o varios ésteres de ácido versático y un segundo componente (a2) de acetato de vinilo,
 donde el co-monómero o los co-monómeros (b) comprenden un derivado de una (met)acrilamida (b1) de fórmula general $CH_2 = CX - CO - NHY$,
 10 donde X es hidrógeno o un grupo metilo, Y es el grupo $-(CH_2)_n - O - Z$, donde n es un número entero en el intervalo de 1 a 6, y Z es hidrógeno o un grupo alquilo o acilo que tienen hasta 4 átomos de carbono,
 y un derivado de una (met)acrilamida (b2), diferente de (b1), de fórmula general $CH_2 = CX-CO-NHY$,
 donde X es hidrógeno o un grupo metilo, Y es hidrógeno o el grupo $-(CH_2)_n - O - Z$, donde n es un número entero en el intervalo de 1 a 6, y Z es un grupo alquilo o acilo que tienen hasta 4 átomos de carbono,
 15 donde el poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) comprende una combinación de PVOH Estándar (S-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95% en moles y de PVOH modificado (X-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95% en moles. Preferiblemente el grado medio de hidrólisis de PVOH modificado (X-PVOH) completamente hidrolizado está en el intervalo de 98,04% en moles a 99,96% en moles. La dispersión polimérica comprende hasta
 20 3,0 % en peso de co-monómeros (b), basándose en los monómeros totales.

De este modo la presente invención proporciona una dispersión polimérica acuosa, útil para un adhesivo, que proporciona una resistencia al agua, medida como un valor D3/3 y un valor D4/5 de una unión de madera de acuerdo con DIN EN 204/205 de al menos 4 N/mm², y una resistencia térmica medida como valor WATT 91 de acuerdo con DIN EN 14257 de al menos 6 N/mm². Es en particular la presencia de un co-monómero de acrilamida (b2) lo que mejora sorprendentemente la resistencia térmica y permite una reducción significativa del contenido de NMA. La dispersión polimérica acuosa de la invención y la formulación adhesiva que comprende la dispersión polimérica acuosa proporcionan además un aumento de la vida útil en términos de estabilidad de la viscosidad o procesabilidad o trabajabilidad a largo plazo de al menos 3 meses.

La invención se refiere adicionalmente a una formulación adhesiva que comprende la dispersión polimérica acuosa de la invención, que comprende adicionalmente por 100 partes por peso (ppp) de la dispersión polimérica acuosa uno o más de los siguientes ingredientes:

35 hasta 5 ppp, preferiblemente de 1 a 4 ppp de un agente de coalescencia (d), y/o
 de 0,05 a 5 ppp, preferiblemente de 0,5 a 4,0, en particular de 1,5 a 3,5 ppp de un catalizador ácido (e), y/o
 hasta 6 ppp, preferiblemente de 1 a 4 de PVOH (f) añadido en la post polimerización, diferente de PVOH (c),
 y/o
 hasta 5 ppp, preferiblemente de 1 a 3 de un modificador de la viscosidad (g), y/o
 40 hasta 10 ppp, preferiblemente de 2 a 6 de urea (h).

El objeto o los objetos de la invención se resuelve o resuelven adicionalmente mediante el uso de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención para proporcionar a una formulación adhesiva una resistencia al agua, medida como valor D3/3 y valor D4/5 de una unión de madera de acuerdo con DIN EN 204/205 de al menos 4 N/mm² y/o
 45 para proporcionar a una formulación adhesiva una resistencia térmica medida como valor WATT 91 de una unión de madera de acuerdo con DIN EN 14257 de al menos 6 N/mm² y/o
 para proporcionar a una formulación adhesiva una mejora de la estabilidad de la viscosidad y/o procesabilidad y/o trabajabilidad a largo plazo.

50 La invención se refiere adicionalmente al uso de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención o de la formulación adhesiva de acuerdo con la invención en uno o más de las siguientes aplicaciones:

a) como adhesivo para carpintería o como cola para madera,
 b) como adhesivo para papel y embalajes, en particular para el sellado de cajas, la encuadernación de libros,
 55 fabricación de bolsos, laminación de cartón
 c) como adhesivo para parquet,
 d) en aglutinantes para alfombras,
 e) en aglutinantes utilizados para tableros de fibra de madera, materiales de fibra de cuero, materiales de fibra de vidrio y minerales,
 60 f) en aglutinantes para materiales de aislamiento fabricados de fibras de papel, plástico, vidrio, o minerales,
 g) en aglutinantes para cemento y escayola,
 h) en aglutinantes para artículos textiles y géneros no tejidos o en acabado textil.

La invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para elaborar tal dispersión polimérica acuosa, que comprende la copolimerización en emulsión de monómeros de éster vinílico (a) en presencia de poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c), utilizando co-monómeros (b),

donde los monómeros de éster vinílico (a) comprenden un primer componente (a1) de uno o varios ésteres de ácido versático y un segundo componente (a2) de acetato de vinilo,

donde el co-monómero o los co-monómeros (b) comprenden N-alquilol acrilamida (b1) y metacrilamida (b2),

donde el poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) comprende una combinación de PVOH Estándar (S-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95 % en peso y de PVOH modificado (X-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95% en moles, preferiblemente en el intervalo de 98,00% en moles a 99,96% en moles,

donde la polimerización se realiza opcionalmente en presencia de uno o más agentes oxidantes (i) por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en peróxidos, y/o

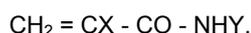
uno o más agentes reductores (j) por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido fórmico, eritorbato de sodio, o mezclas de los mismos.

La dispersión polimérica, la formulación adhesiva y el procedimiento de acuerdo con la invención ofrecen resistencia térmica y al agua mejoradas debido a la implicación de los monómeros de éster vinílico (a1) y (a2) así como del co-monómero o los co-monómeros (b1) y (b2) en la polimerización y la estabilización de la emulsión durante la polimerización con PVOH completamente hidrolizado. Adicionalmente, el aglutinante de la dispersión polimérica acuosa que emplea solo bajas cantidades de N-alquilol acrilamidas, evita la necesidad de otros compuestos o resinas de entrecruzamiento como se describe p. ej. en los documentos DE 10335673, DE 19949332, DE 4420484, EP 826008, EP 778315, EP 778290, EP 892509. Adicionalmente, la cantidad de formaldehído liberable se minimiza. las dispersiones poliméricas de la invención muestran además excelente resistencia a la fluencia, suficiente adherencia de madera dura, y también velocidad de endurecimiento muy rápida.

Descripción Detallada de la Invención.

El componente monomérico de éster vinílico (a) comprende acetato de vinilo (VAC) y uno o varios ésteres de ácido versático. Éste puede comprender adicionalmente propionato de vinilo, pivalato de vinilo, laurato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, maleato de dibutilo, maleato de dioctilo, maleato de diisopropilo, fumarato de diisopropilo, o mezclas de los mismos. Los monómeros de éster vinílico (a) se utilizan preferiblemente en una cantidad de hasta 99,5 % en peso, preferiblemente de 95,0 a 99,4 % en peso, más preferiblemente de 97,0 a 99,0 % en peso, basándose en el monómero total utilizado. El componente monomérico de éster vinílico comprende preferiblemente de 0,5 a 25 % en peso, en particular de 5 a 20 % en peso, incluso más preferiblemente de 8 a 16 % en peso basándose en los monómeros totales, de componente (a1), donde el componente (a1) es preferiblemente un éster vinílico de un ácido versático que tiene de 9 a 13 átomos de carbono, más preferiblemente que tienen 9, 10 u 11 átomos de carbono.

El co-monómero o los co-monómeros (b), según se han definido antes, comprenden al menos dos derivados de amiduro de ácido (met)acrílico (b1) y (b2) diferentes, copolimerizables con los monómeros de éster vinílico (a) que se seleccionan del grupo de los derivados de amiduro de ácido (met)acrílico de fórmula general



donde el co-monómero o los co-monómeros (b) comprenden

un derivado de una (met)acrilamida (b1) de fórmula general $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CO} - \text{NH}_Y$, donde X es hidrógeno o un grupo metilo, Y es el grupo $-(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{Z}$, donde n es un número entero en el intervalo de 1 a 6, y Z es hidrógeno o un grupo alquilo o acilo que tienen hasta 4 átomos de carbono,

y un derivado de una (met)acrilamida (b2) de fórmula general $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CO} - \text{NH}_Y$,

donde X es hidrógeno o un grupo metilo, Y es hidrógeno o el grupo $-(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{Z}$, donde n es un número entero en el intervalo de 1 a 6, y Z es un grupo alquilo o acilo que tiene hasta 4 átomos de carbono,

El componente (b1) se selecciona preferiblemente entre uno o más de N-alquilol(met)acrilamidas, N-alcoxilalquil(met)acrilamidas y N-acil(met)acrilamidas, seleccionadas más preferiblemente entre N-alquilolacrilamida, N-(isobutoximetil)acrilamida (IBMA), N-(isobutoximetil)metacrilamida (IBMMA), N-(n-butoximetil)acrilamida (NBMA) y N-(n-butoximetil)metacrilamida (NBMMA). Un componente (b1) preferido se selecciona entre IBMA y N-alquilol acrilamida.

Un componente particularmente preferido (b1) comprende N-metilolacrilamida (NMA).

El componente (b2) se selecciona preferiblemente entre uno o más de (met)acrilamida, N-alcoxilalquil(met)acrilamidas y N-acil(met)acrilamidas, más preferiblemente se selecciona entre acrilamida, N-alquilolacrilamida, N-(isobutoximetil)acrilamida (IBMA), N-(isobutoximetil)metacrilamida (IBMMA), N-(n-butoximetil)acrilamida (NBMA) y N-(n-butoximetil)metacrilamida (NBMMA). Un componente preferido (b1) se selecciona entre IBMA y acrilamida. Un componente particularmente preferido (b2) comprende acrilamida.

Por tanto se debe entender que la combinación de (b1) de fórmula general $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CO} - \text{NH}_2$, donde X es hidrógeno o un grupo metilo, Y es el grupo $-(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{Z}$, donde n es un número entero en el intervalo de 1 a 6, y Z es hidrógeno o un grupo alquilo o acilo que tienen hasta 4 átomos de carbono, siendo el componente (b2) (met)acrilamida, en particular acrilamida, representa una realización preferida de la invención.

Muy preferiblemente, el componente (b) comprende tanto (b1) N-metilol acrilamida (NMA) como (b2) acrilamida. No obstante, también se prefiere un componente (b) que comprende (b1) N-metilol acrilamida (NMA) y (b2) IBMA.

El co-monómero o los co-monómeros (b) pueden comprender adicionalmente monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres acrilato y metacrilato C1-C8, monómeros de ácidos etilénicamente insaturados, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, monómeros de ácido vinilsulfónico insaturados y sus anhídridos, acrilonitrilo, y mezclas de los mismos. Los monómeros de ácidos etilénicamente insaturados incluyen ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, y sus anhídridos.

El término ácido (met)acrílico incluye ácido acrílico y ácido metacrílico, y el término (met)acrilamida incluye acrilamida y metacrilamida, respectivamente.

La dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención comprende hasta 3 % en peso, preferiblemente de 0,6 a 3,0 % en peso de co-monómeros (b), basándose en los monómeros totales, en particular que comprende de 0,2 to menos de 1,00 % en peso, basándose en los monómeros totales, de co-monómero (b1).

La función del compuesto o los compuestos de amiduro de ácido (met)acrílico incluida en la composición de la invención es una mejora sorprendente y significativa de la resistencia térmica, medida como un valor WATT 91 de acuerdo con DIN EN 14257, sin un efecto perjudicial para la vida útil y la estabilidad de la dispersión. Se puede lograr una resistencia térmica WATT 91 de al menos 6 N/mm² de acuerdo con la invención.

Reduciendo la cantidad de N-alquilol acrilamidas entrecruzables ácidas, tales como NMA, se logran la mejora de la estabilidad de la viscosidad y/o la procesabilidad y/o la trabajabilidad a largo plazo de la dispersión polimérica acuosa y de la formulación adhesiva, sorprendentemente sin sacrificar resistencia al agua y térmica de la dispersión. El poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) comprende una combinación de PVOH Estándar (S-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95% en moles, preferiblemente por encima de 97% en moles e incluso más preferiblemente por encima de 98% en moles, y de PVOH modificado (S-PVOH) completamente hidrolizado que tienen un grado medio de hidrólisis por encima de 95% en moles, preferiblemente por encima de 97% en moles e incluso más preferiblemente por encima de 98% en moles.

En particular el S-PVOH o el X-PVOH, o ambos tienen un grado de hidrólisis en el intervalo de 95,1 a 99,96 % en moles, preferiblemente en el intervalo de 97,1 a 99,96 e incluso más preferiblemente en el intervalo de 98,04 a 99,96% en moles.

El S-PVOH completamente hidrolizado (c) puede ser una sola calidad de S-PVOH, pero preferiblemente es una combinación de S-PVOH que tiene un grado medio de hidrólisis superior a 97 % en moles, preferiblemente entre 98,1 y 99,9% en moles, e incluso más preferiblemente entre 98,1 y 99,6% en moles.

El X-PVOH completamente hidrolizado (c) puede ser una sola calidad de X-PVOH, pero preferiblemente es una combinación de X-PVOH que tienen un grado medio de hidrólisis superior a 97 % en moles, preferiblemente entre 98,04 y 99,96% en moles, e incluso más preferiblemente entre 98,1 y 99,6% en moles.

En una realización particularmente preferida de la invención, el S-PVOH tiene un grado medio de hidrólisis en el intervalo de 97,1 a 99,9% en moles y/o donde el X-PVOH tiene un grado medio de hidrólisis en el intervalo de 98,04 a 99,96, en particular de 98,1 a 99,6% en moles.

Se logran los mejores resultados en términos de resistencia al agua cuando no está presente S-PVOH parcialmente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis de hasta 95% en moles, y/o donde no está presente X-PVOH parcialmente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis hasta 98,00% en moles.

Al menos un componente de la combinación de PVOH completamente hidrolizado es un X-PVOH, donde el X-PVOH comprende PVOH modificado con etileno (E-PVOH), donde el contenido de etileno se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de 2 a 9% en moles. El contenido de unidades de etileno en el E-PVOH en la cadena se estima por medio de análisis RMN H¹. También puede ser beneficioso utilizar más de dos componentes E-PVOH dentro del PVOH completamente hidrolizado (c). Los componentes de la combinación se eligen preferiblemente diferentes teniendo en cuenta su peso molecular, expresado en la presente como la viscosidad de sus soluciones acuosas al 4 % en peso medida a 20 °C. Se pueden utilizar favorablemente calidades de PVOH completamente hidrolizado que poseen una viscosidad entre aprox. 3 mPas y 40 mPas. Si se utilizan más de dos calidades de PVOH, diferentes en su peso molecular, la razón de sus viscosidades en disolución al 4 % en peso se encuentra preferiblemente en el

intervalo de aprox. 5 a 10. Las cantidades de PVOH alto y bajo peso molecular en este caso son preferiblemente al menos 10 % en peso de cada uno de los componentes basándose en el PVOH completamente hidrolizado (c) total. Los autores de la presente invención han encontrado sorprendentemente, que la tendencia a la formación de grano durante la polimerización en emulsión se reducía significativamente, si se ampliaba la distribución de peso molecular de la combinación de PVOH combinando componentes de PVOH completamente hidrolizado de alto, intermedio, y bajo peso molecular. El PVOH de alto peso molecular poseería una viscosidad en disolución al 4 % en peso por encima de alrededor de 20 a 25 mPas; el PVOH de peso molecular intermedio poseería una viscosidad en disolución al 4 % entre alrededor de 10 a 20 mPas, y el de bajo peso molecular poseería una viscosidad en disolución al 4 % en peso de menos de 10 mPas.

La cantidad de E-PVOH basado en el PVOH completamente hidrolizado total utilizado, si se utiliza en la combinación de PVOH completamente hidrolizado, se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 60 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0 a 50 % en peso, e incluso más preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 40 % en peso.

Para resultados óptimos, el poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) está presente en una cantidad de 4 a 10 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 6 a 9 % en peso, y en particular en una cantidad de 7 a 9 % en peso basándose en los monómeros totales (a) y (b).

Cuando se aplican los monómeros de éster vinílico (a), los co-monómeros (b) y el PVOH completamente hidrolizado (c) en una polimerización en emulsión convencional, la dispersión acuosa resultante puede tener un contenido de sólidos dentro del intervalo de 40 a 60 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 45 a 55 % en peso.

No existen límites especiales con respecto a la clase de agente de coalescencia (d) utilizado para el adhesivo para la formulación para madera. En algunas realizaciones de la invención, no se puede utilizar agente de coalescencia. En realizaciones adicionales de la invención, el agente de coalescencia facilita el cumplimiento de una temperatura para la formación de película mínima requerida del adhesivo para madera. En las formulaciones de colas para madera Europeas, el requirement es de menos de alrededor de 6 °C. Se puede utilizar cualquier agente de coalescencia conocido en la técnica para colas para madera. Preferiblemente se utilizan acetato de butilcarbitol (BCA), o carbonato de propileno (PC), o mezclas de los mismos de acuerdo con la presente invención. Es más preferido el uso de PC solo en la formulación adhesiva de acuerdo con la invención, para su aplicación sobre madera. La cantidad de agente de coalescencia basado en los sólidos de la dispersión acuosa, obtenida mediante polimerización en emulsión, puede encontrarse beneficiosamente en el intervalo de 0 a 8 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 3 a 6 % en peso, y muy preferiblemente en el intervalo de 3 a 5 % en peso.

Adicionalmente la formulación adhesiva para madera contiene de 0,05 % en peso a 5 % en peso basándose en la dispersión polimérica acuosa de un catalizador ácido (e), preferiblemente una sal metálica soluble en agua ácida, tal como sulfato de aluminio, o nitrato de aluminio, o cloruro de aluminio, o sales de cromo(III) o circonio(IV), o ácido para-toluenosulfónico, o similares, conocido en la técnica. Se prefiere el uso de cloruro de aluminio o de nitrato de aluminio.

El componente de PVOH (f) opcional, puede ser el mismo pero es preferiblemente diferente del PVOH completamente hidrolizado (c) utilizado en la polimerización en emulsión. La función del PVOH (f) añadido opcionalmente es mejorar adicionalmente las propiedades reológicas de la formulación adhesiva y eventualmente mejorar adicionalmente la fuerza de unión de madera. No existen límites especiales con respecto al peso molecular y al grado de hidrólisis del PVOH (f). El PVOH (f) puede ser un solo componente o una combinación de diferentes componentes de PVOH. Los componentes de la combinación se pueden añadir en forma de soluciones separadas o juntos en una disolución. Preferiblemente, no se añaden más de tres componentes. El peso molecular medio, en la presente expresado como la viscosidad de una disolución acuosa al 4 % en peso medida a 20 °C, del PVOH (f) es > 20 mPas, preferiblemente > 30 mPas., el grado medio de hidrólisis es > 88% en moles, preferiblemente > 90% en moles. Si se utiliza más de un componente de PVOH como PVOH (f), que tengan un peso molecular diferente y eventualmente diferentes con respecto al grado de hidrólisis, la razón de la viscosidad de la disolución al 4 % en peso del componente de mayor peso molecular y del componente de menor peso molecular se encuentra mejor en el intervalo entre aprox. 2 a 20, o preferiblemente de 3 a 10. Preferiblemente la viscosidad del componente de mayor peso molecular es > 40 mPas, más preferiblemente es de al menos 50 mPas. Preferiblemente la viscosidad del componente de menor peso molecular es menor de 20 mPas. Si se utiliza más de un componente de PVOH como PVOH (f), la fracción del componente de menor peso molecular es preferiblemente menor de 50 % en peso y la fracción de PVOH de mayor peso molecular es preferiblemente mayor de 10 % en peso basándose en el PVOH (f) añadido totalmente. La cantidad de PVOH (f) añadido opcionalmente basándose en los sólidos de la dispersión acuosa se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 7 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, y en particular en el intervalo de 0,1 a 4 % en peso.

El modificador de la viscosidad (g) añadido opcionalmente tiene la función, si se desea, de ajustar adicionalmente la viscosidad y estabilidad de la viscosidad, que es la estabilidad de la viscosidad cuando se almacena a diferentes

temperaturas. Cuando se almacena a diferentes temperaturas únicamente se deberá producir un pequeño o no irreversible cambio de viscosidad. Se debe utilizar cualquier compuesto que cumpla este propósito que sea compatible con la formulación adhesiva para madera y que no deteriore las otras propiedades requeridas del adhesivo para madera. Por ejemplo: se pueden utilizar solos o combinados compuestos de alcoholes mono- o polivalentes, p. ej., propanol, i-propanol, butanol, pentanol, glicol, glicerina, D-manitol, sorbitol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolpropano, trietanolpropano; éter de glicol, tales como los enumerados en el documento US 6.451.898; o compuestos de polietilenglicol.

La cantidad del modificador de la viscosidad añadido opcionalmente se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso basándose en peso de la dispersión acuosa, más preferiblemente de 0,5 a 4,5 % en peso, e incluso más preferiblemente de 1 a 4 % en peso.

Adicionalmente, se puede incluir urea en la formulación adhesiva para madera como componente (h). La urea se puede añadir para minimizar la decoloración de la película adhesiva cuando se utilizan temperaturas más altas durante el procedimiento de unión, o bien para acortar el tiempo para obtener una fuerza de unión máxima, o bien para acelerar el procedimiento de curado. Por otra parte en las formulaciones adhesivas para madera convencionales, basados en los copolímeros de éster vinílico que incluyen los compuestos N-metilol obtenidos mediante polimerización en emulsión en presencia de PVOH parcialmente hidrolizado, la urea tiene una influencia negativa sobre la resistencia al agua y especialmente sobre la resistencia térmica. Una cola para madera D3 comercial típica, tal como VINAC® DPN15, formulada con 2 partes de urea muestra una disminución del valor D3 de acuerdo con el procedimiento de ensayo DIN EN205, y una disminución significativa de la resistencia térmica en términos de WATT en el intervalo de alrededor de 0,6 N/mm² de acuerdo con DIN EN 14257.

Un descubrimiento sorprendente de la presente invención es que en la formulación adhesiva de la presente invención, adecuada para aplicaciones para madera, basada en la dispersión polimérica acuosa de la presente invención que comprende PVOH completamente hidrolizado, la adición de urea a la formulación adhesiva incluso da como resultado un aumento de la resistencia al agua y un aumento particularmente significativo de la resistencia térmica. Por lo tanto, se prefiere incluir urea en las formulaciones de la presente invención. En una realización particularmente preferida de la invención, la cantidad de urea basada en el peso de la dispersión acuosa se encuentra en el intervalo de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 5 o en el intervalo de 1 a 3 % en peso. La urea puede influir adicionalmente en la viscosidad de la formulación adhesiva y en su procesabilidad o trabajabilidad a largo plazo.

En realizaciones adicionales de la invención, la formulación adhesiva puede comprender aditivos adicionales, tales como: un biocida, combinaciones de biocidas, almidón, o almidón modificado, almidón oxidado; alginato de sodio; compuestos celulósicos tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, o hidroxietilcelulosa; diferentes cargas compatibles, harina de madera; expansores tales como la harina; pigmentos tales como óxido de titanio; sílice coloidal; agentes antiespumantes; y agentes anticongelantes; y mezclas cualesquiera de estos. Adicionalmente, aunque no necesariamente para cumplir los requerimientos concernientes a la resistencia al agua D4 y la alta resistencia térmica de WATT 91 > 6 N/mm², puede haber resinas incluidas en la formulación adhesiva tales como resinas de formaldehído, p. ej. resorcinol formaldehído, urea formaldehído, melamina formaldehído, y fenolformaldehído; así como resinas fenólicas en fase A o B, tales como oligómero de trimetilol fenol; compuestos de isocianato polivalentes como se describe en el documento EP 0 699 697; y mezclas de estos.

El Procedimiento de Polimerización en Emulsión

La polimerización en emulsión de ésteres vinílicos (a) y co-monómeros (b) en presencia del PVOH completamente hidrolizado (c) se puede llevar a cabo de una manera convencional utilizando un compuesto formador de radicales.

El compuesto formador de radicales se puede seleccionar del grupo de persulfatos inorgánicos, tales como persulfato de sodio, persulfato de potasio, o persulfato de amonio; peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno, o hidroperóxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de t-butilo (tBHP). También se pueden utilizar peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo; o catalizadores con una base azoica; solos o en combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, además del agente formador de radicales oxidantes, se utiliza un agente reductor. Los reductores típicos son los sulfoxilatos, tales como el formaldehído sulfoxilato de sodio (SFS); sulfitos, tales como el sulfito de sodio, o el hidrógenosulfito de sodio; hidrogenocarbonato de sodio; ditionitas, tales como la ditionita de sodio; compuestos ácidos y sus sales, tales como el ácido tartárico, el ácido ascórbico o el isoascorbato de sodio, y similares.

La reacción rédox puede ser catalizada por medio de trazas de sulfato de amonio ferroso, o similares. También se puede aplicar ventajosamente la iniciación por medio de peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos o por medio de persulfatos inorgánicos.

También es posible comenzar la reacción por medio de una etapa de iniciación rédox y llevar a cabo la polimerización más adelante por medio de iniciación térmica. Es posible adicionalmente utilizar más de un oxidante y más de un agente reductor.

No existen límites especiales en lo tocante a la clase y la cantidad del iniciador, o de los componentes del iniciador, para llevar a cabo la reacción de polimerización. La clase y la cantidad de iniciador puede tener una influencia más o menos significativa sobre las propiedades, especialmente sobre las propiedades de estabilidad de la dispersión acuosa en general, durante o después de la polimerización, y también en lo tocante a las propiedades de la formulación adhesiva elaborada con la dispersión acuosa como componente principal de la misma. Tales propiedades de estabilidad incluyen: pérdida de estabilidad con la concentración de polímero creciente durante la polimerización, durante la finalización de la reacción, tras la refrigeración después de la polimerización, o después de eso; formación de coágulo y/o grano durante la polimerización; comportamiento de flujo no deseable de la dispersión acuosa vinculado a menudo a procedimientos de agregación de partículas durante el curso de la polimerización incluyendo la finalización de la reacción o durante la post-polimerización, conocido como enrarecimiento de cizalladura o dilatación; y también el cambio no deseable de la viscosidad después del almacenamiento, conocido como inestabilidad de la viscosidad o pérdida de la procesabilidad o trabajabilidad. El experto también sabe cómo reducir significativamente o superar tales problemas de estabilidad no solo sino también por medio de la correcta elección de la clase y cantidad de iniciador o componentes iniciadores. Dependiendo de la clase de co-monomeros (b) y de la composición de la combinación de PVOH completamente hidrolizado (c) puede variar la clase y la cantidad del compuesto o de los compuestos iniciadores. Sin embargo, en la presente se prefiere utilizar agentes oxidantes que comprenden al menos peróxido de hidrógeno o un persulfato inorgánico, como se ha nombrado antes, como componente iniciador; se prefiere adicionalmente utilizar al menos un agente reductor seleccionado del grupo de ácido ascórbico, isoascorbato de sodio, y ácido tartárico.

No existen límites especiales en lo tocante a la cantidad de oxidante o de agentes reductores utilizados para la post-polimerización. El SFS puede ser muy eficaz pero es una fuente de formaldehído fuerte y por lo tanto no se utilizará preferiblemente. Se puede utilizar cualquier combinación, eficaz para convertir el monómero que no ha reaccionado o residual. Para proporcionar un ejemplo: se puede utilizar tBHP como agente oxidante, y SFS o el ácido ascórbico preferido o su sal de sodio, conocida como eritorbato de sodio como agentes reductores. Se pueden añadir trazas de un catalizador, p. ej. sulfato de amonio ferroso para soportar la reacción redox, si se desea.

Cuando se utiliza E-PVOH como compuesto soluble en agua estabilizador, o como parte de la combinación de PVOH estabilizadora, se puede utilizar favorablemente cierta cantidad definida de compuesto iniciador oxidante como se describe en el documento US 6.451.898 o en el documento JP 2001172591 A. Se encontró sorprendentemente, que la dispersión acuosa estable de la presente invención fue obtenible mediante alimentación continua del compuesto oxidante completo, evitándose de este modo cualquier inyección del mismo antes o durante la polimerización. Tal procedimiento tiene la ventaja de evitar cualquier problema de seguridad en la producción en reactor a gran escala.

Si se utilizan agentes reductores – según se prefiera – el modo de introducirlos en el procedimiento de polimerización no tiene límites especiales. Se prefiere añadir al menos 50 % en peso a la carga de reactor inicial, antes de comenzar el procedimiento de alimentación del compuesto o de los compuestos oxidantes, y la fracción restante se puede alimentar en el sistema de polimerización en una inyección, o en paralelo al oxidante o a los oxidantes, comenzando en el momento deseado. En una realización preferida de la invención de esta invención todo el agente reductor utilizado, además del utilizado para la post-polimerización, está incluido en la carga inicial. También se pueden alimentar ambos, el agente oxidante y el reductor, sin ninguna carga inicial de ambos, como por ejemplo en el documento abierto a la inspección pública JP 2001163902, o en el documento EP 0 692 494, o en el documento DE 696 04 151, o en el documento US 5.599.870, especialmente cuando se utiliza una combinación de peróxido de hidrógeno / SFS; pero el uso de SFS tiene la desventaja de ser una fuente de formaldehído, que se evita preferiblemente en esta invención.

En principio la polimerización en emulsión se puede llevar a cabo con utilizando solo el PVOH completamente hidrolizado, actuando como un protector de coloide. Pero adicionalmente, si se desea, se puede lograr la estabilización adicional de las partículas utilizando tensioactivos o emulsionantes de bajo peso molecular. Se puede utilizar cualquier tensioactivo aniónico o no iónico, conocido en la técnica, útil en la estabilización del monómero de éster vinílico, siempre que las propiedades deseadas de la dispersión acuosa y de la formulación de adhesivo, no se deterioren. El uso de tensioactivo puede no conducir necesariamente al fallo de la resistencia al agua de la unión de madera, sin embargo, si no se desea el uso de tensioactivo por otra razón, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente sin tensioactivo. Asimismo se puede considerar el uso de polietilenglicoles para la estabilización adicional de las partículas, o por otras razones, como es conocido en la técnica a partir del documento US 6.673.862 para la polimerización en emulsión de copolímeros de acetato de vinilo-etileno.

Adicionalmente, todos los compuestos que contienen grupos hidroxilo, insolubles en agua tales como los descritos en el documento US 6.780.931 se pueden utilizar también durante la polimerización en emulsión para modificar la distribución del tamaño de partícula y / o para influir en la viscosidad y la estabilidad de la viscosidad.

También es posible utilizar agentes de entrecruzamiento y/o agentes de transferencia de cadena durante la polimerización en emulsión. Tales agentes son bien conocidos en la técnica, p. ej. se describen en el documento US 6.552.115 B1, o en el documento EP 1304399 B1.

El procedimiento de polimerización en emulsión comprende la copolimerización en emulsión de monómeros de éster vinílico (a) en presencia de poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c), utilizando co-monómeros (b), donde los monómeros de éster vinílico (a) comprenden un primer componente (a1) de uno o varios ésteres de ácido versático y un segundo componente (a2) de acetato de vinilo,

donde el co-monómero o los co-monómeros (b) comprenden N-alquilol acrilamida (b1) y metacrilamida (b2), donde el poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) comprende una combinación de PVOH Estándar (S-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95 % en peso, preferiblemente entre 97,1 y 99,9% en moles, y de PVOH modificado (S-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95% en moles, preferiblemente en el intervalo de 98,04% en moles a 99,96% en moles,

donde la polimerización se realiza opcionalmente en presencia de uno o más agentes oxidantes (i) por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en peróxidos, y/o

uno o más agentes reductores (j) por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido fórmico, eritorbato de sodio, o mezclas de los mismos.

En general el PVOH completamente hidrolizado (c) se utilizará en forma de una disolución acuosa, que contiene aprox. de 5 a 15 % en peso del PVOH (c), que se puede preparar como es conocido en la técnica separadamente en un recipiente de disolución o directamente en el recipiente de polimerización, que está equipado de la manera apropiada. La carga inicial del recipiente de polimerización contiene preferiblemente al menos una fracción de la disolución de PVOH, al menos 20 % en peso del mismo, de manera preferible al menos 50 % en peso, pero muy preferiblemente la totalidad del mismo, de manera que se evite ventajosamente una demora de la disolución de PVOH. Adicionalmente, si se desea, se cargará en el reactor una cantidad de agua adicional, hasta 100 % en peso del monómero de éster vinílico, de manera preferible hasta 25 % en peso, pero muy preferiblemente hasta 10 % en peso del monómero de éster vinílico, y - si se utiliza - hasta 100 % en peso del agente reductor, representando la carga inicial del reactor. Si se desea, también se pueden añadir trazas de un agente catalizador, p. ej. sulfato de amonio ferroso. Se puede utilizar hasta 100 % en peso de los co-monómeros (b) en la carga inicial, de manera preferible se puede cargar inicialmente una fracción proporcional a la fracción utilizada de monómeros de éster vinílico, o no se puede cargar inicialmente ningún co-monómero. Esto puede depender de la clase de co-monómeros utilizados. Si los co-monómeros (b) comprenden diferentes compuestos, es posible añadir inicialmente parte de los compuestos y la otra parte no está incluida en la carga inicial del reactor. Por medio de este procedimiento, no existen límites especiales en cuanto a cómo están distribuidos los co-monómeros (b) entre la carga inicial y las retardadas. Preferiblemente no se carga ninguno de los co-monómeros (b) inicialmente.

En lo referente a los monómeros de éster vinílico (a) puede ser ventajoso combinar ambos componentes (a1) y (a2) y cargar parte de la combinación inicialmente, o puede ser ventajoso añadir únicamente el componente (a1) o parte del mismo a la carga inicial, o puede ser ventajoso añadir únicamente el componente (a2) o parte del mismo a la carga inicial. Generalmente, es preferible añadir cualquier parte de la combinación homogénea de (a1) y (a2), o únicamente parte del componente (a2) a la carga inicial y alimentar más adelante durante la reacción las cantidades restantes de (a1) y (a2) como una alimentación homogénea o en dos alimentaciones paralelas de (a1) y (a2).

En una realización particularmente preferida de la invención, el procedimiento comprende las etapas del procedimiento (P1) comienzo de la iniciación, (P2) demora de monómero y (P3) finalización de la conversión, donde

(P1) la polimerización comienza a un pH en el intervalo de 2 a 8, preferiblemente en el intervalo de 3 a 6, preferiblemente a una temperatura de menos de 60 °C,

(P2) la polimerización continúa por medio de

1) al menos la demora de un monómero, donde la adición o las adiciones del monómero o de los monómeros (a) y/o (b) es o son retardadas, preferiblemente la conversión del monómero o los monómeros cargados inicialmente es de al menos 50%, preferiblemente de al menos 80% antes de añadir el monómero o los monómeros retardados,

2) opcionalmente por medio de una demora de PVOH (c),

(P3) la polimerización se finaliza por medio de la adición retrasada de un oxidante y/o de agentes reductores, (P4) el monómero residual se convierte por medio de una etapa de post-polimerización, añadiendo un oxidante diferente, tal como hidroperóxido de t-butilo, y un agente reductor diferente.

El valor de pH de la carga inicial y el valor de pH durante el transcurso de la polimerización se mantiene preferiblemente dentro del intervalo de aprox. 2 a 8, preferiblemente entre 3 y 6. El valor de pH de la carga inicial del reactor se ajusta preferiblemente entre 3 y 6. El valor de pH deseado se puede ajustar por medio de soluciones ácidas o alcalinas, p. ej. por medio de ácido fórmico o sulfúrico, o por medio de lejía de sosa cáustica. También se puede aplicar un tampón.

En el procedimiento de la invención se puede utilizar favorablemente peróxido de hidrógeno como oxidante que se añade continuamente – evitando cualquier inyección inicial - durante las etapas de procedimiento (P1) a (P3).

5 En una realización particularmente preferida del procedimiento de la invención, se carga inicialmente en el reactor menos de 25 % en peso, de manera preferible menos de 15 % en peso de los monómeros basándose en los monómeros totales antes de comenzar la etapa de procedimiento (P1), y/o los monómeros cargados inicialmente contienen únicamente los monómeros de éster vinílico (a), preferiblemente únicamente el componente monomérico (a2), mientras que se retrasa la cantidad total de monómeros (b).

10 **Fases del procedimiento de polimerización en emulsión de acuerdo con una realización preferida de la invención de la invención**

Comienzo de la Reacción

15 La carga inicial del reactor se mezcla apropiadamente por medio de agitación y se calienta antes de que comience la reacción de polimerización por medio de la alimentación de una disolución acuosa del oxidante constantemente, comenzando a temperaturas de preferiblemente – debido a razones de seguridad - menos de 60 °C. La temperatura de polimerización en general puede encontrarse en el intervalo de aproximadamente 40 a 95 °C. Después del comienzo de la reacción, la temperatura se incrementará debido a la conversión exotérmica del monómero.

20 Preferiblemente se utiliza tal incremento de temperatura exotérmica - especialmente en reactores a gran escala, para calentar adicionalmente el reactor a la temperatura de polimerización deseada, de aprox. 70 a 95 °C.

Período de demora

25 La segunda fase de la polimerización es el período de demora: A la temperatura y la conversión del monómero cargado inicialmente deseadas pueden comenzar las demoras de la fracción restante de los monómeros (a) y (b). No existen límites especiales con referencia a la conversión del monómero inicial, antes de comenzar la demora o las demoras. Sin embargo, para un mejor control de la reacción y para evitar problemas de seguridad en los reactores de producción a gran escala, es preferible que la conversión del monómero cargado inicialmente sea al menos de 50%, preferiblemente se encuentre por encima de 75%. Durante el período de demora la temperatura de polimerización es preferiblemente > 75 °C. La velocidad de alimentación de la disolución oxidante se puede ajustar para controlar la temperatura, si fuera necesario, pero preferiblemente se fija a un valor constante que puede ser diferente de la velocidad inicial. Si se desea la fracción restante del agente reductor, también utilizado como disolución acuosa, o a parte del mismo, se puede alimentar al reactor, no necesariamente, pero de manera preferible a velocidad constante. Todos los monómeros de éster vinílico (a) restantes y todos los co-monómeros (b) restantes, y la totalidad de la disolución de PVOH restante, si quedara algo, se alimentan durante esta segunda fase de polimerización. Si bien es posible llevar a cabo estas alimentaciones en una inyección, o utilizando velocidades de alimentación variables, preferiblemente se aplican velocidades de alimentación constantes de los monómeros de éster vinílico (a) y para los co-monómeros (b) a lo largo de un tiempo de demora de aprox. 1 a 4 horas, principalmente dependiendo de la capacidad de refrigeración del reactor. Por ejemplo, para una escala de reactor de 20 qm será posible un tiempo de demora de 2 a 3 horas. Los ésteres vinílicos (a) y los co-monómeros (b) se pueden alimentar juntos o separadamente. Puede ser deseable alimentar también algo de agua en este período, además de la utilizada en la disolución del PVOH – si se alimenta éste -, o en la disolución del oxidante, o en la disolución del agente reductor – si se alimenta éste -, o en una disolución acuosa de co-monómero – si se alimenta éste.

45

Finalización de la Reacción

La segunda fase de la polimerización finaliza cuando se han completado todas las alimentaciones de los monómeros y la alimentación de la disolución de PVOH – si existe tal alimentación -. Durante la siguiente tercera fase de polimerización la conversión de monómero se guía por medio de la alimentación continua de oxidante junto con – si se aplica – la alimentación de agente reductor. Durante este período la velocidad del oxidante, y eventualmente la velocidad del agente reductor, se puede incrementar en comparación con la velocidad en la segunda fase de la polimerización, para lograr la conversión de monómero casi completa. La duración de esta fase será normalmente de menos de 1 hora, también puede ser de menos de media hora.

55

Post Polimerización

El monómero que no ha reaccionado se convertirá en la cuarta fase, última fase de polimerización, donde la disolución de oxidante es más concentrada, por ejemplo se puede alimentar continuamente o en paralelo una disolución al 10 % en peso de tBHP como oxidante, y una disolución al 10% de eritorbato de sodio como agente reductor, o una después de la otra, o se pueden añadir en forma de inyecciones de manera alterna.

60

Una vez que ha finalizado la post polimerización, o comenzando durante esta última fase de polimerización, se pueden añadir el agente de coalescencia (d), el PVOH (f) opcional y el modificador de la viscosidad (g) opcional en

alimentaciones paralelas, o uno después del otro, o en forma de inyecciones. Los componentes (d), (f), (g), y/o (h) también se pueden añadir más tarde, después de enfriar.

5 El procedimiento de refrigeración se ejecuta preferiblemente a vacío y a reflujo, para reducir el tiempo de refrigeración. Después de enfriar, los componentes (d), (f), (g), y/o (h) se pueden mezclar con la dispersión acuosa, y con compuestos adicionales, al menos con catalizador ácido (e) y/o p. ej. un biocida, para proporcionar la formulación de adhesivo.

10 **La Dispersión Polimérica Acuosa y la Formulación de adhesivo**

10 Las cantidades de monómeros de éster vinílico (a); co-monómeros (b); PVOH (c) que se aplica en forma de disolución acuosa; compuestos iniciadores utilizados en forma de soluciones acuosas; junto con agua adicional, se seleccionan mejor de tal manera, que la dispersión polimérica acuosa resultante, una vez completada la polimerización, tienen un contenido de sólidos dentro del intervalo de 40 a 60 % en peso, preferiblemente en el
15 intervalo de 45 a 55 % en peso, muy preferiblemente es al menos 49 % en peso.

20 La viscosidad, medida como la viscosidad Brookfield a 20 RPM a 23 °C, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 3 000 a 30 000 mPas para un contenido de sólidos entre aprox. 48 a 52 % en peso. Según se muestra en la técnica, la viscosidad de una dispersión polimérica acuosa, estabilizada en presencia de PVOH, es una función compleja de varios parámetros influyentes, que comprenden: el contenido de sólidos, o la fracción del volumen de
25 partícula, la cantidad de PVOH, su distribución de peso molecular, y su grado y distribución de hidrólisis, la distribución del tamaño de partícula de las partículas poliméricas, el valor de pH durante la polimerización, la cantidad de componentes iniciadores.

30 Si bien la técnica anterior ofrece algunos enfoques para mejorar la estabilidad de la viscosidad después del almacenamiento a diferentes temperaturas en presencia de PVOH completamente hidrolizado o E-PVOH (documento JP 2001261912 A, documento US 6.451.898, documento US 5.599.870, documento JP 2002241411, documento US 6.780.931), fue muy sorprendente encontrar que las dispersiones poliméricas y las formulaciones
35 adhesivas de la presente invención no mostraban inestabilidad de la viscosidad cuando se almacenaban a diferentes temperaturas. Incluso sin ninguna adición de aditivos de formulación tales como los compuestos (e), (f), (g), o (h) y contrariamente a lo que se habría esperado de la técnica anterior y del conocimiento general de los expertos en la técnica, no se observó inestabilidad de la viscosidad irreversible en el almacenamiento a baja temperatura de las dispersiones poliméricas acuosas que se estabilizan únicamente en presencia de PVOH completamente hidrolizado.

40 También fue sorprendente que la formulación de adhesivo, que contiene la dispersión polimérica acuosa y el agente de coalescencia (d) y un catalizador ácido y opcionalmente los componentes (e), (f) y (g) que comprenden adicionalmente el PVOH, el modificador de la viscosidad y la urea añadidos, mostrara una estabilidad de la viscosidad mejorada y/o excelente procesabilidad y/o trabajabilidad a lo largo de varios meses.

45 El tamaño de partícula de la dispersión acuosa de la invención está caracterizada por una mediana de la función de densidad de la distribución del volumen $X_{3,50}$, medida con un dispositivo COULTER® LS230, de $X_{3,50}$ preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3,5 μm , más preferiblemente de $x_{3,50}$ en el intervalo de 1,0 a 2,0 μm .

Las dispersiones poliméricas acuosas de esta invención solas o después de su formulación se pueden utilizar
50 beneficiosamente en una o más de las siguientes aplicaciones:

- a) como adhesivo para carpintería o como cola para madera,
- b) como adhesivo para papel y embalajes, en particular para el sellado de cajas, encuadernación de libros, fabricación de bolsos, laminación de cartón
- 50 c) como adhesivo para parquet,
- d) en aglutinantes para alfombras,
- e) en aglutinantes utilizados para tableros de fibra de madera, materiales de fibra de cuero, materiales de fibra de vidrio y minerales,
- f) en aglutinantes para materiales de aislamiento fabricados de fibras de papel, plástico, vidrio, o minerales,
- 55 g) en aglutinantes para cemento y escayola,
- h) en aglutinantes para artículos textiles y géneros no tejidos o en acabado textil.

Los adhesivos para papel y embalajes incluyen pero lo están limitados a sellado de cajas, encuadernación de libros, fabricación de bolsos, laminación de cartón.

60 Es muy importante el uso como adhesivo para madera que cumpla los requerimientos de resistencia al agua de D3/3 $\geq 4 \text{ N/mm}^2$ y D4/5 $\geq 4 \text{ N/mm}^2$ de acuerdo con DIN EN 204/205, siendo de este modo una cola para madera de tipo D4 resistente al agua hirviendo, y proporcionando una resistencia térmica en términos de WATT de $\geq 6 \text{ N/mm}^2$ de acuerdo con el método de ensayo WATT 91 DIN EN 14257. Esta sorprendente calidad de tipo D4 se logra de

acuerdo con la presente invención utilizando incluso únicamente una pequeña cantidad de menos de 1 % en peso de compuesto de entrecruzamiento que contiene N-metilol.

La formulación adhesiva tiene la ventaja adicional de estabilidad de la viscosidad mejorada y prolongada y/o procesabilidad y/o trabajabilidad a largo plazo y por lo tanto se puede considerar como un adhesivo para madera D4 de un componente que proporciona resistencia térmica en términos de WATT de $\geq 6 \text{ N/mm}^2$.

Ejemplos

1. Métodos de Ensayo

1.1 Tamaño de partícula de la dispersión acuosa

Las distribuciones de tamaño de partícula de látex final se obtuvieron utilizando COULTER LS230, suministrado por Coulter Cooperación, Miami, Florida 33196. Las muestras del látex final se diluyeron a la concentración apropiada utilizando agua destilada pura.

La medición Coulter LS230 está basada en la difracción de luz combinada con cierta dispersión de luz estática y proporciona una distribución del tamaño de partícula. Puesto que las partículas de mayor tamaño son estimadas al alza por medio de este instrumento, se eligió la mediana de la función de distribución del volumen $X_{3,50}$ para caracterizar un tamaño medio de partícula.

En general no existen límites especiales con respecto al tamaño de partícula debido a que propiedades del adhesivo muy importantes tales como la resistencia al agua y térmica son más o menos independientes del tamaño de partícula. Sin embargo, para evitar la sedimentación de las partículas en modificaciones del adhesivo con pocos sólidos o poco viscoso y para evitar una caída de la velocidad de endurecimiento se prefiere que $X_{3,50}$ sea $< 3000 \text{ nm}$, preferiblemente sea $< 2000 \text{ nm}$.

1.2 Estimación del grano de la dispersión acuosa

Se diluyeron 100 gramos de dispersión polimérica con agua destilada (hasta 1 Litro) y se filtraron a través de un tamiz de nailon con malla de $150 \mu\text{m}$ y con posterioridad a través de un tamiz de $40 \mu\text{m}$. Los tamices se enjuagaron con suficiente agua hasta que únicamente pasó agua pura. El residuo sobre los tamices se secó hasta una masa constante. El contenido de grano total $> 40 \mu\text{m}$ se calculó a partir del residuo seco sobre ambos tamices y se proporcionó como Grit 40 en partes por millón (10^6), ppm, basándose en el látex polimérico. Se debe mencionar, que el uso de un tamiz de $40 \mu\text{m}$ para el grano fino es una estimación muy firme; de manera usual, se utilizan los tamices de $50 \mu\text{m}$, o $60 \mu\text{m}$, o incluso $100 \mu\text{m}$ para una estimación del grano fino. Semejante estimación del grano fino menos estricta daría como resultado valores reducidos de Grit 40 total en 20, a 40, a 80% en comparación con los resultados referidos en la presente memoria.

Para el uso práctico en una cola para se desea que el valor del Grit 40 sea $< 1000 \text{ ppm}$, preferiblemente $< 800 \text{ ppm}$, y muy preferiblemente $< 600 \text{ ppm}$.

1.3 Viscosidad y enrarecimiento de cizalladura de la dispersión acuosa

La viscosidad del látex se midió utilizando un viscosímetro Brookfield. Se tomaron datos de viscosidad para 1, 10 y 20 RPM. La viscosidad del látex se proporciona para 20 RPM como Bf 20. Para caracterizar el comportamiento no Newtoniano se calcula un factor SF de enrarecimiento de cizalladura a partir de las viscosidades a 1 y 10 RPM: $\text{SF} = ((\text{Bf}1 / \text{Bf}10) - 1)$. Un factor SF de enrarecimiento de cizalladura > 0 indica un enrarecimiento de cizalladura mientras $\text{SF} < 0$ representa un espesamiento de la cizalla. Todas las mediciones se realizaron a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

No existen límites especiales con respecto a la viscosidad. Para su uso práctico de acuerdo con las costumbres aceptadas en Europa la viscosidad Bf20 debe encontrarse en el intervalo de 3000 a 30000 mPas si el contenido de sólidos se encuentra en el intervalo de 45 a 55 % en peso. Asimismo con respecto a su uso práctico se desea que el factor de enrarecimiento de cizalladura sea en general $\text{SF} > 0$, preferiblemente que SF se encuentre entre 0,1 y 2,5, más preferiblemente que SF se encuentre en el intervalo de 0,2 y 2,0.

1.4 Estabilidad de la viscosidad después del almacenamiento

Se dejaron estar muestras de la dispersión acuosa de alrededor de 250 gramos a temperatura ambiente (RT) a lo largo de un período de alrededor de tres meses; o durante 10 días a alrededor de $5 \text{ }^\circ\text{C}$, o durante 10 días a alrededor de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de tal almacenamiento las muestras – luego del equilibrado a temperatura ambiente RT- fueron evaluadas visualmente por expertos antes de cualquier agitación con respecto a su fluidez y se evaluaron siguiendo puntuaciones de fluidez:

Puntuación 1: dispersión líquida, ningún indicio de formación de estructura;

- Puntuación 2: dispersión líquida, indicación muy leve de formación de estructura;
 Puntuación 3: todavía líquida pero cierta indicación de formación de estructura;
 Puntuación 4: límite de flujo o límite de alargamiento evidentes debido a la formación de estructura o "gelificación";
 Puntuación 5: sólido (gelificación irreversible completa).

Las puntuaciones 1 y 2, y en algunos casos también la Puntuación 3 se pueden aceptar para uso práctico, mientras que los productos caracterizados por las Puntuaciones 4 y 5 no son adecuados para uso técnico.

Se midió la viscosidad Bf20 de algunas de estas muestras – después de una breve agitación a mano utilizando una espátula - a 23 °C. La viscosidad de estas muestras agitadas se comparó con su viscosidad Bf20 inicial antes del almacenamiento. El cambio de viscosidad irreversible se expresa en porcentaje de viscosidad inicial en etapas de 5%. Si la viscosidad inicial se encuentra en el intervalo de alrededor de 10000 mPas, en ese caso todavía es aceptable un cambio de viscosidad de menos de alrededor de 40% para uso práctico siempre que la puntuación de fluidez sea mejor de 3. En general no se debe sobrepasar un límite superior de alrededor de 30000 mPas. Algunas formulaciones adhesivas que contienen la dispersión polimérica acuosa, el agente de coalescencia y el catalizador ácido se caracterizaron de la misma manera después de almacenar las muestras respectivas a temperatura ambiente y a 50 °C como se ha determinado antes.

Se desea que estas formulaciones adhesivas muestren puntuaciones no peores de 3 y un incremento de viscosidad irreversible basándose en la viscosidad inicial de la formulación preferiblemente menor de 100% (menos de dos veces la viscosidad inicial).

1.5 Prueba de la velocidad de endurecimiento al cabo de un tiempo de endurecimiento de 2,5 min

De una manera similar al procedimiento para probar la fuerza de la unión, se unieron pares de paneles de roble con un espesor de 5 mm, una anchura de 20 mm y una longitud de 150 mm cada uno utilizando las dispersiones de adhesivo respectivas, con una presión distribuida uniformemente a lo largo de la zona de unión. La zona de unión fue de 20 mm * 20 mm. La fuerza de unión se determinó en un ensayo de resistencia a la tracción al cabo de 2,5 minutos, después de lo cual los especímenes de ensayo unidos se separaron utilizando una máquina para someter a ensayo la resistencia a la tracción a una velocidad de arrastre de 50 mm/min y se tensaron hasta que se rompieron. Al romperse, se determinó la fuerza máxima F_{max} producida en ese momento, y se utilizó a su vez para determinar la fuerza de unión en el momento del endurecimiento t mediante $T_t = F_{max}/A$, donde A es el área de ensayo unida. Los resultados se dan en N/mm^2 .

El requerimiento de funcionamiento para una cola para madera resistente al agua de tipo D4 es lograr una fuerza de unión al cabo de 2,5 min de al menos $T(2,5) \geq 1 N/mm^2$.

1.6 Resistencia al agua de acuerdo con DIN EN 204/205

Se produjeron especímenes de ensayo de acuerdo con DIN EN 205. Para este fin pares de paneles de madera de haya, de 5 mm de espesor, 130 mm de ancho y 600 mm de longitud cada uno, se unieron entre sí con la formulación adhesiva que se iba a someter a ensayo a una presión distribuida uniformemente a lo largo de la zona de unión y se almacenaron de acuerdo con DIN EN 204. Después del almacenamiento, los paneles unidos se dividieron en especímenes de ensayo que medían cada uno 150 mm de longitud, y estos especímenes de ensayo se utilizaron para determinar la fuerza de unión en el ensayo de cizalladura por tracción. En este ensayo se separaron los especímenes unidos utilizando una máquina para someter a ensayo la resistencia a la tracción a una velocidad de arrastre de 50 mm/min y se tensaron hasta que se rompieron. Al romperse, se determinó la fuerza máxima F_{max} producida en ese momento. La fuerza de unión T se calcula de acuerdo con DIN EN 205 a partir de $T = F_{max}/A$, donde A es el área de ensayo unida. Los resultados se dan en N/m^2 . Para el ensayo de distribución del grupo de funcionamiento D3 con el número de serie 3 de acuerdo con DIN EN204, denominado D3/3, los especímenes, después del encolado, se almacenaron en condiciones climáticas convencionales (23 °C, humedad atmosférica de 50%) durante 7 días y después se almacenaron en agua fría a 20 °C durante 4 días.

Para el ensayo de distribución para el grupo de funcionamiento D4 con el número de serie 5 de acuerdo con DIN EN204, denominado D4/5, los especímenes, después del encolado, se almacenaron en condiciones climáticas convencionales (23 °C, humedad atmosférica de 50%) durante 7 días y después se almacenaron en agua hirviendo durante 6 horas seguido de almacenamiento en agua fría a 20 °C durante 2 horas.

La distribución para el grupo de funcionamiento D3 requiere alcanzar un valor de $D3/3 \geq 2,0 N/mm^2$. La distribución para el grupo de funcionamiento D4 requiere alcanzar un valor de $D3/3 \geq 4,0 N/mm^2$ y un valor de D4/5 de $\geq 4,0 N/mm^2$.

1.7 Resistencia térmica de acuerdo con el método de ensayo WATT 91 DIN EN 14257

Como especímenes de ensayo, pares de paneles de madera de haya de 5 mm de espesor, 125 mm de ancho y 325 mm de longitud cada uno se unieron entre sí utilizando dispersión de adhesivo respectiva, bajo una presión distribuida uniformemente a lo largo de la zona de unión. Después del almacenamiento, los paneles unidos se dividieron en especímenes de ensayo que medían 150 mm de longitud y 20 mm de anchura cada uno. Después de haber preparado los especímenes de ensayo estos se almacenaron a una temperatura de 80 °C en un horno precalentado a 80 °C. Directamente después del almacenamiento en caliente, la estabilidad térmica se determinó en el ensayo de cizalladura por tracción en las líneas de DIN EN 205, en el que los especímenes de ensayo unidos se separaron utilizando una máquina para someter a ensayo la resistencia a la tracción a una velocidad de arrastre de 50 mm/min y se tensaron hasta que se rompieron. Al romperse, se determinó la fuerza máxima F_{max} producida en ese momento. La cohesión o estabilidad térmica τ se calcula a partir de $\tau = F_{max}/A$, donde A es el área de ensayo unida. Los resultados se dan como WATT en N/mm².

Se desea alcanzar la resistencia térmica en forma de una fuerza de unión WATT ≥ 6 N/mm².

1.8 Resistencia a la carga sostenida de acuerdo con el método de ensayo BS 3544 párrafo 2, 1962: Resistencia a la fluencia

La "resistencia a la carga sostenida de acuerdo con el método de ensayo BS 3544 párrafo 2" será referida como "Resistencia a la fluencia" a lo largo de la presente memoria.

Se prepararon piezas de ensayo como se describe con detalle en BS3544 Apéndice A. En principio cada pieza de ensayo fue elaborada a partir de tres tiras de haya de 114 mm de longitud, 25 mm de anchura y 3,2 mm de espesor, unidas entre sí con la dispersión de adhesivo que se iba a someter a ensayo para producir una junta de solapamiento de 12,5 mm (BS 3544, Fig. 6). Después de la preparación las piezas de ensayo se acondicionaron a una temperatura de 25 ± 1 °C y una humedad relativa de $65 \pm 2\%$ durante al menos 7 días. Para llevar a cabo el "Ensayo para la resistencia a la carga sostenida" se utilizó una plantilla especial, como se muestra en la Fig. 2 en BS3644. Con este tipo de plantilla se pueden someter a ensayo 12 piezas de ensayo con un juego de pesas. Las piezas de ensayo fueron sostenidas por medio de pequeñas piezas de embalaje entre los marcos de las plantillas. La plantilla y las piezas de ensayo se colocaron en una atmósfera acondicionadora con una temperatura de 25 ± 1 °C y una humedad relativa de $65 \pm 2\%$. La parte superior del marco de la plantilla se apoyó en un marco de metal (altura de alrededor de 2 m) y se aplicó una carga de 46 kg en la parte inferior del marco.

Se sometió a ensayo un grupo de cinco piezas de ensayo para cada adhesivo. Un día (24 horas) después de la aplicación de la carga se registraron las piezas de ensayo que resistieron la carga. Esto se repitió cada día hasta siete días. Al cabo de siete días finalizó el ensayo. Por cada día que no falló una pieza de ensayo se concedió un punto. Esto significa p. ej. que si todas las piezas de ensayo fallan durante el primer día el resultado es "cero puntos", que sería el menor resultado posible. Si 5 piezas de ensayo pasan 1 día y 3 dos días y al cabo de tres días fallan todas el resultado es $5 \times 1 + 3 \times 1 = 8$ puntos. El mejor resultado posible es $5 \times 7 = 35$ puntos si las cinco piezas de ensayo resisten durante el tiempo de ensayo completo de siete días.

El procedimiento de ensayo se ejecutó con una carga de 46 kg, denominado Creep 46.

Se desea lograr Creep 46 = 35.

1.9 Ensayo de Adherencia de Madera Dura (HWA)

El ensayo se realizó con madera de haya como madera típica utilizada con frecuencia p. ej. para la fabricación de muebles.

Se cortan tablillas de madera de haya con una longitud de 5 a partir de listones de madera de haya que tienen una anchura de 5 cm y un espesor de 2,5 cm. Estas tablillas tienen dos extremos con una superficie con el corte de la veta transversal. Diez de estas tablillas se encolaron con una superficie con el corte de la veta transversal a la superficie cepillada de diez listones de madera de haya diferentes, teniendo los listones una anchura de 5 cm, una longitud de 40 cm y un espesor de 2,5 cm. Para encolar una tablilla el adhesivo se aplicó a una superficie con el corte de la veta transversal con una espátula o una brocha con un espesor medio de 0,6 a 1 mm. Directamente después de la aplicación del adhesivo la tablilla se encoló manualmente a la superficie cepillada de un listón. Esto se realizó presionando y frotando ligeramente y hasta que la tablilla se adhirió y el adhesivo en exceso se retiró de la línea de encolado ejerciendo presión. las tablillas se encolaron a la cara ancha del listón de tal manera que su cara larga quedara paralela a la cara larga del listón. Los especímenes encolados se almacenaron para su secado a 23°C y una humedad relativa de 50% durante al menos 7 días.

Después de secar cada listón se fijó con mordazas de tornillo a un banco de trabajo de manera que la tablilla encolada quedara hacia arriba. Con un martillo la tablilla se despegó del listón en la dirección larga. Se evaluó visualmente el porcentaje de la superficie de la línea encolada que muestra rotura de la fibra en la superficie del listón. El porcentaje de rotura de la fibra de los diez especímenes se proporciona como HWA en % de rotura de la fibra.

Se desea lograr una HWA de al menos 20%.

2. Procedimientos de Polimerización

Los ejemplos proporcionados más abajo se ejecutaron en un reactor de vidrio de 3 L, equipado con medición y control de la temperatura electrónico, condensador de reflujo, y bombas de medición para al menos cuatro alimentaciones diferentes para alimentación en paralelo, utilizando un agitador de tipo ancla a 200 RPM. Se aplicó un flujo de nitrógeno durante 15 minutos para la disolución de PVOH cargada inicialmente.

Los ingredientes de la receta se distribuyeron entre la carga inicial del reactor, la alimentación 1, la alimentación 2 (si se aplica), la alimentación 3, la alimentación 4, y la alimentación 5 y 6, si se aplican. Se eligió la cantidad de los ingredientes para proporcionar un látex final de 1800 a 2500 gramos. La carga inicial del reactor se calentó y comenzaron la alimentación 1 (y 2, si se utiliza) a aproximadamente 50 °C para iniciar la reacción. Las alimentaciones 3 y 4, comenzaron alrededor de 20 min después de la iniciación, éstas se introdujeron a lo largo de un período de 60 a 180 minutos. La temperatura de reacción se mantuvo por encima de 70 °C, preferiblemente entre 75 y 85°C durante la adición de las alimentaciones 3 y 4. Se subió a 90 °C durante la última hora cuando la alimentación 1 (y 2, si se utiliza) restantes se añadieron completamente, después de finalizar las alimentaciones 3 y 4.

El contenido de monómero libre basado en la cantidad real de látex después del comienzo de las alimentaciones 3 y 4 podría ser controlado mediante velocidades de adición apropiadas para que las alimentaciones 1, 2, 3, y 4 estuvieran entre 2 y 15 % en peso, si fuera necesario. Las alimentaciones 5 y 6 fueron añadidas para la post polimerización después de que se hubieran completado las alimentaciones 1 y 2. Después de la post polimerización el producto se enfrió a temperatura ambiente mediante agitación a 100 rpm y aplicación de vacío.

3. Caracterización de S-PVOH y E-PVOH aplicados

La Tabla 1 resume las propiedades de las calidades utilizadas de S-PVOH y E-PVOH. El contenido de etileno y de grupos acetato residuales, o respectivamente el grado de hidrólisis, y se estimaron utilizando análisis de RMN. El peso molecular está caracterizado por la viscosidad de una disolución al 4 % en peso, medida a 23 °C.

Tabla 1: Caracterización de los grados utilizados de S-PVOH y E-PVOH

Calidad	Contenido de etileno	Hidrólisis	Viscosidad de la Solución al 4%
	% en moles	% en moles	mPas
A	0	98,2	6
B	0	98,6	29
C	0	98,4	30
D	5,4	99,2	14
E	3,2	98,1	26
F	0	92,1	17
G	0	91,4	58
H	0	87,5	50
I	0	86,8	5,7

La Tabla 2 resume las soluciones acuosas de poli(alcohol)vinílico utilizadas para la polimerización. Las disoluciones han sido preparadas como se conoce en la técnica. Su contenido de sólidos se ajustó según se desee a 10,0 ± 0,2 % en peso o a 11,0 ± 0,2 % en peso.

Tabla 2: Soluciones de poli (alcohol vinílico) preparadas a partir de los grados de PVOH de la Tabla 1

Disolución	fracción en peso de grado I	fracción en peso de grado II	fracción en peso de grado III	fracción en peso de grado IV
1	25 A	25 C	25 D	25 E
2	50 B	50 D		
3	70 C	30D		
4	35 F	40 G	25 H	
5	10 I	45 G	45 H	

Ejemplo 1

La carga inicial del reactor comprendió 230 gramos de agua, 800 gramos de la disolución de PVOH 1 que tenía una concentración de 11 % en peso; y 8,5 gramos de un ácido tartárico al 20 % en peso; y 50 gramos de acetato de vinilo. El valor de pH inicial se ajustó a pH de 4 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio. La alimentación 1 contenía 80 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,14 % en peso de peróxido de hidrógeno basándose en el monómero total. La alimentación 3 consistió en 880,3 gramos de acetato de vinilo y en 155,4 gramos de VeoVa®9, y la alimentación 4 contenía 107,7 gramos de agua, 33 gramos de una disolución acuosa al 30 % en peso de acrilamida, 9,2 gramos de una disolución acuosa al 48 % en peso de N-metilol acrilamida, y 0,1 gramos de ácido mercaptopropiónico. La alimentación 5 y la alimentación 6 consistieron en 4 gramos de disolución acuosa que contenía 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, y en 4 gramos de una disolución acuosa que contenía 10 % en peso de eritorbato de sodio, respectivamente.

El pH final después de la polimerización fue de 5,2.

La dispersión acuosa final (muestra 1.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $x_{3,50}$, y el Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa.

Parte de la dispersión acuosa se formuló con 2 partes de carbonato de propileno (muestra 1.1). Otra parte de las dispersiones acuosas se formuló con 2 partes de carbonato de propileno y 5 partes de una disolución acuosa al 50 % en peso de cloruro de aluminio por 100 partes por peso de la emulsión acuosa (muestra 1.2).

Se determinaron las propiedades adherentes de las muestras 1.1 y 1.2 considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, la Adherencia de Madera Dura HWA, y Creep 46.

Algunas pruebas de las propiedades del adhesivo se repitieron con la muestra 1.2 al cabo de 3 meses y al cabo de 9 meses. Incluso al cabo de 9 meses - después de una leve agitación - la muestra 1.2 fue fácilmente procesable. También se caracterizó la muestra 1.2 formulada considerando la estabilidad de la viscosidad; los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Los resultados de las pruebas de aplicación se incluyen en la Tabla 5.

Ejemplo 2

Igual que en el Ejemplo 1, pero se utilizó el doble de la cantidad de N-metilol acrilamida en la alimentación 4 donde la cantidad de agua se ajustó para que no cambiara la cantidad total de la alimentación 4. El pH final después de la polimerización fue de 5,3.

La dispersión acuosa final (muestra 2.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $x_{3,50}$, y el Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa.

Parte de la dispersión acuosa se formuló con 2 partes de carbonato de propileno (muestra 2.1). Otra parte de las dispersiones acuosas se formuló con 2 partes de carbonato de propileno y 5 partes de una disolución acuosa al 50 % en peso de cloruro de aluminio por 100 partes por peso de la emulsión acuosa (muestra 2.2).

Se determinaron las propiedades adherentes de las muestras 2.1 y 2.2 considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, la Adherencia de Madera Dura HWA, y Creep 46.

Algunas pruebas de las propiedades del adhesivo se repitieron con la muestra 2.2 al cabo de 3 meses y al cabo de 9 meses. Incluso al cabo de 9 meses - después de una leve agitación - la muestra 2.2. fue fácilmente procesable. La muestra 2.2 formulada fue caracterizada también considerando la estabilidad de la viscosidad; los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Todos los resultados de las pruebas de aplicación están incluidos en la Tabla 5.

Ejemplo 3 (Ejemplo Comparativo)

La carga inicial del reactor comprendió 200 gramos de agua, 1,6 gramos de acetato de sodio, 750 gramos de la disolución de PVOH 2 que tenía una concentración de 10 % en peso; y 8,5 gramos de un ácido tartárico al 20 % en peso; y 100 gramos de acetato de vinilo. La alimentación 1 contenía 80 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,16 % en peso de peróxido de hidrógeno basándose en el monómero total. La alimentación 3 consistió en 712 gramos de acetato de vinilo y de 180 gramos de VeoVa®9, y la alimentación 4 contenía 83,3 gramos de agua, y 16,7 gramos de una disolución acuosa al 48 % en peso de N-metilol acrilamida. No se aplicó post polimerización.

El pH final después de la polimerización fue de 4,6.

La dispersión acuosa final (muestra 3.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $X_{3,50}$, y el Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa. La dispersión acuosa se formuló con 2,5 partes de carbonato de propileno y 4 partes de una disolución

acuosa al 50 % en peso de cloruro de aluminio por 100 partes por peso de la emulsión acuosa (muestra 3.2). Se determinaron las propiedades del adhesivo considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, la Adherencia de Madera Dura HWA, y Creep 46. Los resultados están incluidos en la Tabla 5.

5

Ejemplo 4 (Ejemplo Comparativo)

La carga inicial del reactor comprendió 1000 gramos de la disolución de PVOH 3 que tenía una concentración de 10 % en peso; y 8,5 gramos de un ácido tartárico al 20 % en peso, y 100 gramos de acetato de vinilo. El valor de pH inicial se ajustó a pH de 4,8 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio. La alimentación 1 contenía 75 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,15 % en peso de peróxido de hidrógeno basándose en el monómero total. La alimentación 3 consistió en 884 gramos de acetato de vinilo, y la alimentación 4 contenía 56,6 gramos de agua, 26,7 gramos de una disolución acuosa al 30 % en peso de acrilamida y 16,7 gramos de una disolución acuosa al 48 % en peso de N-metilol acrilamida. La alimentación 5 y la alimentación 6 consistieron en 2 gramos de disolución acuosa que contenía 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, y de 2 gramos de una disolución acuosa que contenía 10 % en peso de eritorbato de sodio, respectivamente.

10

15

El pH final después de la polimerización fue de 5,2.

La dispersión acuosa final (muestra 4.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $X_{3,50}$, y el Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa. Parte de la dispersión acuosa se formuló con 2 partes de carbonato de propileno y 5 partes de una disolución acuosa al 50 % en peso de cloruro de aluminio por 100 partes por peso de la emulsión acuosa (muestra 4.2). Se determinaron las propiedades del adhesivo considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, y la Adherencia de Madera Dura HWA. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5.

20

25

Ejemplo 5

La carga inicial del reactor comprendió 160 gramos de agua, 800 gramos de la disolución de PVOH 3 que tenía una concentración de 10 % en peso; y 8,5 gramos de un ácido tartárico al 20 % en peso; y 100 gramos de acetato de vinilo. El valor de pH inicial se ajustó a pH de 4,8 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio. La alimentación 1 contenía 75 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,15 % en peso de peróxido de hidrógeno basándose en el monómero total. La alimentación 3 consistió en 742 gramos de acetato de vinilo y de 150 gramos de VeoVa®9, y la alimentación 4 contenía 78,4 gramos de agua, 13,3 gramos de una disolución acuosa al 30 % en peso de acrilamida, 8,3 gramos de una disolución acuosa al 48 % en peso de N-metilol acrilamida, y 0,09 gramos de ácido mercaptopropiónico. La alimentación 5 y la alimentación 6 consistieron en 2 gramos de disolución acuosa que contenía 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, y de 2 gramos de una disolución acuosa que contenía 10 % en peso de eritorbato de sodio, respectivamente.

30

35

El pH final después de la polimerización fue de 5,2.

La dispersión acuosa final (muestra 5.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $x_{3,50}$, y Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa. Parte de las dispersiones acuosas se formularon con 2 partes de carbonato de propileno y 5 partes de una disolución acuosa al 50 % en peso de cloruro de aluminio por 100 partes por peso de la emulsión acuosa (muestra 5.2).

40

45

Se estimaron las propiedades adherentes de la muestra 5.2 considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, la Adherencia de Madera Dura HWA, y Creep 46. La muestra 5.2 formulada fue caracterizada también considerando la estabilidad de la viscosidad; los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Todos los resultados de las pruebas de aplicación están incluidos en la Tabla 5.

50

Ejemplo 6

La carga inicial del reactor comprendió 160 gramos de agua, 800 gramos de la disolución de PVOH 3 que tenía una concentración de 10 % en peso; y 8,5 gramos de un ácido tartárico al 20 % en peso; y 100 gramos de acetato de vinilo. El valor de pH inicial se ajustó a pH de 4,8 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio. La alimentación 1 contenía 75 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,15 % en peso de peróxido de hidrógeno basándose en el monómero total. La alimentación 3 consistió en 730 gramos de acetato de vinilo y de 150 gramos de VeoVa®9, y la alimentación 4 contenía 43,3 gramos de agua, 40 gramos de una disolución acuosa al 30 % en peso de acrilamida, 16,7 gramos de una disolución acuosa al 48 % en peso de N-metilol acrilamida, y 0,09 gramos de ácido mercaptopropiónico. La alimentación 5 y la alimentación 6 consistieron en 2 gramos disolución acuosa que contenía 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, y 2 gramos de una disolución acuosa que contenía 10 % en peso de eritorbato de sodio, respectivamente.

55

60

El pH final después de la polimerización fue de 51.

La dispersión acuosa final (muestra 6.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $x_{3,50}$, y el Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa. Parte de las dispersiones acuosas se formularon con 2 partes de carbonato de propileno y 5 partes de una disolución acuosa al 50 % en peso de cloruro de aluminio por 100 partes por peso de la emulsión acuosa (muestra 6.2).

Se estimaron propiedades adherentes de la muestra 6.2 considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, la Adherencia de Madera Dura HWA, y Creep 46. La muestra 6.2 formulada fue caracterizada también considerando la estabilidad de la viscosidad; los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Todos los resultados de las pruebas de aplicación están incluidos en la Tabla 5.

Ejemplo 7 (Ejemplo Comparativo)

La carga inicial del reactor comprendió 119 gramos de agua, 718,8 gramos de la disolución de PVOH 4 que tenía una concentración de 10 % en peso; y 232,6 gramos de acetato de vinilo. El valor de pH inicial se ajustó a pH de 5,8 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio. Se añadió 1 gramo de una disolución acuosa al 1 % en peso de sulfato de amonio ferroso a la carga inicial. La alimentación 1 contenía 54,5 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,029 % en peso de hidroperóxido de t-butilo basándose en el monómero total; y la alimentación 2 contenía 55,5 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,045 % en peso de formaldehído sulfoxilato de sodio basándose en el monómero total. La alimentación 3 consistió en 555 gramos de acetato de vinilo y de 138,8 gramos de VeoVa®9, y la alimentación 4 contenía 45 gramos de agua, 12 gramos de una disolución acuosa al 48 % en peso de N-metilol acrilamida, y 0,23 gramos de ácido mercaptopropiónico. La alimentación 5 y la alimentación 6 consistieron en 1,9 gramos de disolución acuosa que contenía 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, y de 1,9 gramos de una disolución acuosa que contenía 10 % en peso de formaldehído sulfoxilato de sodio, respectivamente.

El pH final después de la polimerización fue 4,7.

La dispersión acuosa final (muestra 7.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $x_{3,50}$, y Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa. Parte de las dispersiones acuosas se formularon con 2,6 partes de acetato de butilcarbitol y 2,5 partes de sal cloruro de aluminio por 100 partes por peso de la emulsión acuosa (muestra 7.2). Se estimaron las propiedades adherentes de la muestra 7.2 considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, la Adherencia de Madera Dura HWA, y Creep 46. La muestra 7.2 formulada fue caracterizada también considerando la estabilidad de la viscosidad; los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Todos los resultados de las pruebas de aplicación están incluidos en la Tabla 5.

Ejemplo 8 (Ejemplo Comparativo)

La carga inicial del reactor comprendió 47 gramos de agua, 798,8 gramos de la disolución de PVOH 5 que tenía una concentración de 10 % en peso; y 232,6 gramos de acetato de vinilo. El valor de pH inicial se ajustó a pH de 5,8 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio. Se añadió 1 gramo de una disolución acuosa 1 % en peso de sulfato de amonio ferroso a la carga inicial. La alimentación 1 contenía 75 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,040 % en peso de hidroperóxido de t-butilo basándose en el monómero total; y la alimentación 2 contenía 75 gramos de disolución acuosa con una cantidad de 0,055 % en peso de formaldehído sulfoxilato de sodio basándose en el monómero total. La alimentación 3 consistió en 555 gramos de acetato de vinilo y de 138,8 gramos de VeoVa®9, y la alimentación 4 contenía 164 gramos de agua, 48,3 gramos de una disolución acuosa al 48 % en peso de N-metilol acrilamida. La alimentación 5 y la alimentación 6 consistieron en 10 gramos de una disolución acuosa que contenía 2 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, y de 10 gramos de una disolución acuosa que contenía 2 % en peso de formaldehído sulfoxilato de sodio, respectivamente.

El pH final después de la polimerización fue de 4,8.

La dispersión acuosa final (muestra 8.0) se analizó considerando los sólidos, la viscosidad Bf20, el factor SF de enrarecimiento de cizalladura, el tamaño de partícula $x_{3,50}$, y Grit 40; los resultados se proporcionan en la Tabla 3. Adicionalmente, la Tabla 3 contiene los resultados de las pruebas de estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa.

Parte de las dispersiones acuosas se formularon con 2,6 partes de acetato de butilcarbitol y 5 partes de una disolución acuosa al 50 % en peso de cloruro de aluminio por peso de la emulsión acuosa (muestra 8.2).

Se estimaron las propiedades adherentes de la muestra 8.2 considerando la velocidad de endurecimiento T(2,5), la resistencia al agua D3 y D4, la resistencia térmica WATT, la Adherencia de Madera Dura HWA, y Creep 46. La muestra 8.2 formulada fue caracterizada también considerando la estabilidad de la viscosidad; los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Todos los resultados de las pruebas de aplicación están incluidos en la Tabla 5.

Tabla 3: Datos analíticos obtenido para las dispersiones acuosas (n.d. no determinado)

muestra	sólidos	Bf 20	SF	x3,50	grano	Puntuación RT	Puntuación 5 C	Puntuación 50 C	visco irrev RT	visco irrev 5C	visco irrev 50 C
	% en peso	mPas		nm	ppm				%	%	%
1,0	51,1	14400	1,8	2590	145	1	1	1	±0	≈5	±0
2,0	51,2	10950	1,2	1881	235	1	1	1	±0	≈5	±0
3,0	50,7	25 700	1,4	2440	166	4	4	3	>40	n.d.	n.d.
4,0	50,7	16800	0,7	926	178	4	4	1	> 25	≈15	≈ 5
5,0	50,5	10800	1,1	1550	145	1	2	1	± 0	≈10	±0
6,0	50,8	13480	1,2	1340	116	1	1	1	± 0	≈5	±0
7,0	51,6	11200	0,1	1165	387	1	1	2	>15	n.d.	>25
8,0	47,6	14550	0,3	815	584	3	2	4	> 50	n.d.	>200

Tabla 4: Estimación de estabilidad de la viscosidad de las formulaciones adhesivas

muestra	Puntuación RT	Puntuación 50 C	visco irrev RT	visco irrev 50 C
			%	%
1,2	1	2	≈ 25	≈ 30
2,2	2	3	≈ 60	≈ 70
5,2	1	2	≈ 25	≈ 40
6,2	2	3	≈ 70	≈ 85
7,2	2	3	≈ 50	≈ 75
8,2	4	5	> 200	gelificada

5 Tabla 5: Resultados de los ensayos de las propiedades adherentes (n.d. no determinado)

muestra	tiempo	T(2,5)	D3/3	D4/5	WATT	HWA	Creep 46 kg
		N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	%	
1,1	1 semana	2,0	2,6	1,5	5,8	39	35
1,2	1 semana	1,5	5,9	4,1	6,4	42	35
1,2	3 meses	1,4	6,1	4,4	6,6	n.d.	n.d.
1,2	9 meses	1,5	5,7	4,1	6,1	n.d.	n.d.
2,1	1 semana	1,7	3,0	1,7	6,5	41	35
2,2	1 semana	1,6	6,2	4,2	7,2	38	35
2,2	3 meses	1,5	5,6	4,2	8,1	n.d.	n.d.
2,2	9 meses	1,6	6,5	4,1	7,6	n.d.	n.d.
3,2	1 semana	0,6	6,2	4,9	5,3	10	35
4,2	1 semana	2,1	2,7	1,5	7,9	31	n.d.
5,2	1 semana	2,3	5,4	4,1	6,3	28	35
6,2	1 semana	1,9	5,6	4,2	6,7	34	35
7,2	1 semana	2,0	3,8	3,0	6,3	n.d.	n.d.
8,2	1 semana	2,3	6,5	4,3	6,8	n.d.	n.d.

- 5 El Ejemplo 1 – del que se obtuvieron las muestras 1.0, 1.1, y 1.2 - y el Ejemplo 2 - del que se obtuvieron las muestras 2.0, 2.1, y 2.2. - proporcionan no solamente una excelente estabilidad de la viscosidad, incluso para las formulaciones 1.2 y 2.2 incluyendo el catalizador ácido que fueron procesables todavía al cabo de 9 meses, también proporcionan un funcionamiento del adhesivo excelente: Las muestras 1.1 y 2.1 no catalizadas ya proporcionan una cola para madera de tipo D3 con buena resistencia térmica y alta adherencia de madera dura. Las muestras 1.2 y 2.2 catalizadas proporcionan una resistencia al agua de tipo D4 que cumple los requerimientos de alta resistencia térmica, adherencia de madera dura y resistencia a la fluencia. Las propiedades adherentes permanecen sin cambios incluso después de almacenar la formulación adhesiva hasta 9 meses.
- 10 El Ejemplo Comparativo 3 (muestras 3.0 y 3.2), que no incluye acrilamida, todavía proporciona excelente resistencia al agua, pero la velocidad de endurecimiento y la adherencia de madera dura son demasiado bajas. La resistencia térmica de la muestra 3.2 fue inferior en comparación con las formulaciones catalizadas de los ejemplos 1.2 y 2.2; p. ej. la muestra 3.2. sin acrilamida no satisface los requerimientos de WATT 91 > 6 N/mm². Adicionalmente, la estabilidad de la viscosidad de la emulsión acuosa 3 no fue suficiente. El Ejemplo Comparativo 4 (muestras 4.0 y 15 4.2), que no incluyen el segundo monómero de éster vinílico (a2), además del acetato de vinilo, únicamente proporcionó resistencia al agua de tipo D3 pero no resistencia al agua de tipo D4. Por otra parte, la estabilidad de la viscosidad de emulsión acuosa no fue suficiente lo que indica el descubrimiento sorprendente de que la introducción del éster vinílico (a1) mejora la estabilidad de la viscosidad después del almacenamiento.
- 20 Los Ejemplos 5 y 6 – de los que se obtuvieron las muestras 5.0, 5.2, 6.0 y 6.2 – proporcionaron de nuevo una buena estabilidad de la viscosidad y también poseen excelente funcionamiento del adhesivo: Las muestras catalizadas 5.2 y 6.2 proporcionaron una resistencia al agua de tipo D4 que cumplía los requerimientos de alta resistencia térmica, suficiente adherencia de madera dura y buena resistencia a la fluencia. Estas muestras también mostraron una buena estabilidad de la viscosidad.
- 25 Para los Ejemplos comparativos 7 y 8 las calidades aplicadas de S-PVOH tenían un grado de hidrólisis por debajo de 95 % en moles. Si se utilizan pequeñas cantidades de NMA como para el Ejemplo comparativo 7 (alrededor de 0,6 % en peso de NMA basándose en el monómero total) en ese caso la estabilidad de la viscosidad fue buena pero no se pudo obtener una resistencia al agua D4 (Muestra 7.2). Cuando se utilizaron cantidades más altas de NMA como para el Ejemplo comparativo 8 (alrededor de 2,4 % en peso de NMA basándose en el monómero total) se 30 pudieron obtener una resistencia al agua y térmica excelente, pero la estabilidad de la viscosidad disminuyó. tal producto no es aplicable como cola para madera D4 de un componente (sistema D4/1C).

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión polimérica acuosa obtenible mediante copolimerización en emulsión de monómeros de éster vinílico (a) en presencia de poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c), utilizando co-monómeros (b), donde los monómeros de éster vinílico (a) comprenden un primer componente (a1) de uno o varios ésteres de ácido versático y un segundo componente (a2) de acetato de vinilo,
 5 donde el co-monómero o los co-monómeros (b) comprenden un derivado de una (met)acrilamida (b1) de fórmula general $CH_2 = CX - CO - NHY$, donde X es hidrógeno o un grupo metilo, Y es el grupo $-(CH_2)_n - O - Z$, donde n es un número entero en el intervalo de 1 a 6, y Z es hidrógeno o un grupo alquilo o acilo que tienen hasta 4 átomos de carbono,
 10 y un derivado de una (met)acrilamida (b2), diferente de (b1), de fórmula general $CH_2 = CX-CO-NHY$, donde X es hidrógeno o un grupo metilo, Y es hidrógeno o el grupo $-(CH_2)_n - O - Z$, donde n es un número entero en el intervalo de 1 a 6, y Z es un grupo alquilo o acilo que tienen hasta 4 átomos de carbono,
 15 donde el poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) comprende una combinación de PVOH Estándar (S-PVOH) completamente hidrolizado que tienen un grado medio de hidrólisis por encima de 95% en moles y de PVOH modificado (S-PVOH) completamente hidrolizado que tienen un grado medio de hidrólisis en el intervalo de por encima de 95% en moles;
 donde la dispersión polimérica comprende hasta 3,0 % en peso de co-monómeros (b), basándose en los monómeros totales.
2. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hasta 99,5 % en peso, preferiblemente 95,0 a 99,4 % en peso de monómeros de éster vinílico (a), basándose en los monómeros totales, en particular que comprende de 0,5 a 25 % en peso, de manera preferible 5 a 20 % en peso, incluso más preferiblemente 8 a 16 % en peso basándose en los monómeros totales, de un componente (a1), donde el
 25 componente (a1) es preferiblemente un éster de un ácido versático que tiene de 9 a 11 átomos de carbono, de manera más preferible que tiene 9 o 10 átomos de carbono.
3. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende de 0,6 a 3,0 % en peso de co-monómeros (b), basándose en los monómeros totales, en particular que comprende de 0,2 a menos de 1,00 % en peso, basándose en los monómeros totales, del co-monómero (b1).
- 30 4. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el co-monómero (b2) comprende (met)acrilamida, en particular acrilamida.
5. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el co-monómero (b1) comprende N-metilol acrilamida (NMA).
- 35 6. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde no está presente PVOH parcialmente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis hasta 95% en moles, y/o donde no está presente X-PVOH parcialmente hidrolizado está presente que tiene un grado medio de hidrólisis hasta 98,00% en moles.
- 40 7. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) está presente en una cantidad de 4 a 10 % en peso, preferiblemente de 6 a 9 % en peso, basándose en los monómeros totales.
- 45 8. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el X-PVOH comprende PVOH (E-PVOH) modificado con etileno, donde el contenido de etileno está preferiblemente dentro del intervalo de 2 a 9% en moles.
- 50 9. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el S-PVOH tiene un grado medio de hidrólisis en el intervalo de 95,1 a 99,96% en moles y/o donde el X-PVOH tiene un grado medio de hidrólisis en el intervalo de 98,04 a 99,96, en particular de 98,1 a 99,6% en moles.
- 55 10. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente hasta 2 % en peso, en particular de 0,1 a 1.5 % en peso basándose en los monómeros totales, de un tensioactivo o emulsionante.
- 60 11. Una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la dispersión polimérica acuosa tiene un contenido de sólidos dentro del intervalo de 40 a 60 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 45 a 55 % en peso.

12. Una formulación adhesiva que comprende la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende adicionalmente por 100 partes por peso (ppp) de la dispersión polimérica acuosa uno o más de los siguientes ingredientes:

- 5 hasta 5 ppp, preferiblemente de 1 a 4 ppp de un agente de coalescencia (d), y/o de 0,05 a 5 ppp, preferiblemente de 0,5 a 4,0, en particular de 1,5 a 3,5 ppp de un catalizador ácido (e), y/o hasta 6 ppp, preferiblemente de 1 a 4 de PVOH añadido post polimerización (f), diferente de PVOH (c), y/o hasta 5 ppp, preferiblemente de 1 a 3 de un modificador de la viscosidad (g), y/o hasta 10 ppp, preferiblemente de 2 a 6 de urea (h).

10 **13.** Una formulación adhesiva de acuerdo con la reivindicación 12, donde el catalizador ácido (e) es una sal metálica soluble en agua, preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, o es ácido para-toluenosulfónico.

15 **14.** El uso de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para proporcionar a una formulación adhesiva una resistencia al agua, medida como un valor D3/3 y un valor D4/5 de una unión de madera de acuerdo con DIN EN 204/205 de al menos 4 N/mm² cada una y/o para proporcionar a una formulación adhesiva una resistencia térmica medida como valor WATT 91 de una unión de madera de acuerdo con DIN EN 14257 de al menos 6 N/mm² y/o para proporcionar a una formulación adhesiva a procesabilidad o trabajabilidad a largo plazo de al menos 3 meses.

15. El uso de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o de la formulación adhesiva de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 en uno o más de las aplicaciones siguientes:

- 25 a) como adhesivo para carpintería o como cola para madera,
b) como adhesivo para papel y embalajes, en particular para el sellado de cajas, la encuadernación de libros, fabricación de bolsos, laminación de cartón
c) como adhesivo para parquet,
d) en aglutinantes para alfombras,
30 e) en aglutinantes utilizados para tableros de fibra de madera, materiales de fibra de cuero, materiales de fibra de vidrio y minerales,
f) en aglutinantes para materiales de aislamiento fabricados de fibras de papel, plástico, vidrio, o minerales,
g) en aglutinantes para cemento y escayola,
h) en aglutinantes para artículos textiles y géneros no tejidos o en acabado textil.

35 **16.** El procedimiento para elaborar una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende la copolimerización en emulsión de monómeros de éster vinílico (a) en presencia de poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c), utilizando co-monómeros (b), donde los monómeros de éster vinílico (a) comprenden un primer componente (a1) de uno o varios ésteres de ácido versático y un segundo componente (a2) de acetato de vinilo, donde el co-monómero o los co-monómeros (b) comprenden N-alkilol acrilamida (b1) y metacrilamida (b2), donde el poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado (PVOH) (c) comprende una combinación de PVOH Estándar (S-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 95 % en peso y de PVOH modificado (S-PVOH) completamente hidrolizado que tiene un grado medio de hidrólisis por encima de 45 95% en moles, preferiblemente en el intervalo de 98,04% en moles a 99,96% en moles, donde la polimerización se realiza opcionalmente en presencia de uno o más agentes oxidantes (i) por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en peróxidos, y/o uno o más agentes reductores (j) por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido fórmico, eritorbato de sodio, o mezclas de los mismos.

50 **17.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende las etapas de procedimiento (P1) comienzo de la iniciación, (P2) demora de monómero y (P3) finalización de la conversión, donde la polimerización (P1) comienza a un pH en el intervalo de 2 a 8, preferiblemente en el intervalo de 3 a 6, preferiblemente a una temperatura de menos de 60 °C, (P2) la polimerización continúa por medio de

- 55 1) al menos una demora de monómero, donde el monómero o los monómeros (a) y/o (b) es o son retardadas, preferiblemente la conversión del monómero o de los monómeros cargados inicialmente es de al menos 50%, preferiblemente de al menos 80% antes de comenzar el monómero o los monómeros retardados,
60 2) opcionalmente por medio de una demora de PVOH (c),

(P3) la polimerización es finaliza por medio de la adición retardada de agentes oxidantes y/o reductores, (P4) el residual monómero convertido por medio de una etapa de post polimerización, añadiendo un oxidante diferente, tal como hidroperóxido de t-butilo, y un agente reductor diferente.

- 18.** El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17, donde se utiliza peróxido de hidrógeno como oxidante que es añadido continuamente – evitando cualquier inyección inicial - durante las etapas de procedimiento (P1) a (P3).
- 5 **19.** El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 18 donde se carga inicialmente en el reactor menos de 25 % en peso, de manera preferible menos de 15 % en peso de los monómeros basados en los monómeros totales antes de comenzar la etapa de procedimiento (P1), y donde los monómeros cargados inicialmente contienen únicamente los monómeros de éster vinílico (a), preferiblemente únicamente el componente monomérico (a2), mientras que la cantidad total de monómeros (b) se demora.