



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 533**

51 Int. Cl.:
C08K 3/36 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09D 111/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07820550 .7**
96 Fecha de presentación : **25.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2066742**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **Dispersiones acuosas de dióxido de silicio para formulaciones de adhesivo.**

30 Prioridad: **26.09.2006 DE 10 2006 045 384**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2011

73 Titular/es:
AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es: **Pantke, Dietrich y**
Musch, Rüdiger

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 533 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).

DESCRIPCION

Dispersiones acuosas de dióxido de silicio para formulaciones de adhesivo.

5 La invención se refiere a composiciones que contienen agua, en especial a dispersiones acuosas a base de dióxido de silicio, a un procedimiento para su preparación, y a su uso como componentes en la preparación de revestimientos adhesivos y en la unión de los sustratos revestidos por una cara o por las dos caras mediante aplicación por rociadura empleando las composiciones.

10 Es conocido del estado de la técnica el empleo de productos de ácido silícico para distintas aplicaciones, por ejemplo como agente aglutinante, en el sector de los moldes de fundición de precisión, como aditivo para la modificación de superficies, o en el sector de la construcción como aditivo para el hormigón proyectado (véase, por ejemplo, el folleto para Levasil® de la empresa H. C. Starck GmbH, Goslar, Alemania, www.hcstarck.com). Son conocidas, además, mezclas de dispersiones de dióxido de silicio y dispersiones de policloropreno. Por ejemplo, en
15 el documento EP-A 0 332 928 se divulga el empleo de látices de policloropreno en presencia de soles de sílice como capa de impregnación en la fabricación de elementos de protección contra el fuego. En los documentos FR-A 2 341 537 y FR-A 2 210 699 se describen ácidos silícicos pirógenos en combinación con látices de policloropreno para fabricar acabados en espuma resistentes a la llama o bien para mejorar el asfalto, y en el documento JP-A 06 256 738 en combinación con copolímeros de cloropreno y ácido acrílico. Por otra parte es
20 conocido el empleo de dispersiones de dióxido de silicio en sistemas acuosos de adhesivos (Ganster et al., Neue Rohstoffe für lösemittelfreie Kleb- und Dichtstoffen, en la revista "Kleben und Dichten", 3/2003).

En el documento WO-A 03/102066 se describe la preparación de formulaciones de adhesivo a base de dispersiones de policloropreno utilizando soles de sílice. Estas formulaciones poseen ciertamente un prolongado "tiempo abierto"
25 y una elevada "resistencia al calor" de las películas de adhesivo secas resultantes, pero a causa de su alta viscosidad no son adecuadas para ser elaboradas en procedimientos por rociadura.

En los adhesivos, se entiende por "tiempo abierto" según la norma DIN 16920 el período de tiempo, después de la aplicación del adhesivo, durante el cual es posible una pegadura en húmedo. Este es el tiempo que transcurre desde
30 la aplicación del adhesivo hasta el comienzo de la presión de prensado.

Por "resistencia al calor" se entiende la temperatura a la cual una capa adhesiva sigue manteniendo juntas, bajo carga, las piezas a unir.

35 Los pegamentos de contacto rociables a base de dispersiones de policloropreno se emplean en diversos sectores, en especial para pegar espuma en el sector de colchones y mobiliario. Aquí se han establecido esencialmente dos procedimientos:

40 1. El procedimiento 2K (de dos componentes, por la inicial del alemán "Komponente").

En este caso se atomizan simultáneamente con una pistola rociadora, que posee dos boquillas, formulación de adhesivo y agente coagulante acuoso. En el haz de rociadura se encuentran las dos mezclas y se coagulan allí y/o sobre las superficies del sustrato. Esto se describe, por ejemplo, en Katsuyuki Hara, Institute of Technology, Osaka, Japón, "Two part spray mixing water borne adhesive" World Adhesive Congress, Munich, 8 - 10 de junio 1988, o en la Información Técnica de la empresa Bayer Material Science AG, Leverkusen, Alemania (KA-KR-0001e/01/05.96.). Sin embargo, este procedimiento es propenso a averías y difícil de manipular, ya que ambos componentes deben ser atomizados constantemente en una determinada proporción de mezcla, y ha sido aceptado por el mercado sólo de manera limitada.

50 2. El procedimiento 1K (de un componente, por la inicial del alemán "Komponente").

En este caso se rocía una formulación de adhesivo que tiene una estabilidad frente a esfuerzo cortante limitada, a través de una pistola rociadora con una boquilla. Las formulaciones acuosas correspondientes contienen disolventes orgánicos para desestabilizar la dispersión de adhesivo, tal como se describe, por ejemplo, en los
55 documentos EP 814 139 A1 ó DE 30 28 693 A1. A causa de las rigurosas reglamentaciones medioambientales, el empleo de formulaciones 1K que contengan disolventes se permite sólo con estrictas condiciones. Existe, por tanto, la necesidad de formulaciones de adhesivo exentas de disolvente.

En los documentos EP-A 624 634 A1 y EP-A 470 928 se describen tales formulaciones 1K acuosas, exentas de disolvente, para la pegadura elástica de superficies de sustrato. Contienen mezclas de copolímeros de ésteres de ácido acrílico y policloropreno. El valor de pH se ajusta a aproximadamente 8,5 mediante la adición de ácidos débiles tales como ácido bórico y otras sustancias auxiliares. Estas dispersiones sensibles a la presión coagulan al salir de la boquilla de la pistola rociadora. Se presenta aquí el inconveniente de la escasa resistencia al calor de las formulaciones, de forma que sólo se emplean en "uniones pegadas espuma-espuma".

65

Se obtienen revestimientos o uniones pegadas con elevada resistencia al calor mediante el denominado "sistema EPI" (siglas de "Emulsión-Polímero-Isocianato"). Ello se consigue mediante la adición de aproximadamente 15% de isocianato - la mayoría de las veces MDI (difenilmetano-4,4'-diisocianato) - a la dispersión de polímero. A causa de su "tiempo de uso" muy corto, de sólo algunas horas, sólo es posible en este caso una breve elaboración de la formulación 2K. Se entiende por "tiempo de uso" el tiempo durante el cual se puede elaborar la formulación tras la incorporación y mezcla de al menos otra dispersión.

De acuerdo con el estado de la técnica existen también dispersiones de poliisocianato reactivas latentes, que en determinadas condiciones permanecen estables durante semanas en formulaciones de adhesivo 1K que contienen policloropreno. La empresa Bayer Material Science AG, Leverkusen, fabrica productos análogos con las denominaciones Dispercoll® BL XP 2514 y Desmodur® Z XP 2589. Hay que tener en cuenta aquí, sin embargo, que la mayor resistencia al calor de la costura de pegadura sólo se produce si los sustratos a pegar han sido calentados o bien antes o bien después de ser unidos. No se pueden conseguir de esta manera formulaciones 1K que se adhieran a temperatura ambiente y consigan, sin ser calentadas, una elevada resistencia a la temperatura.

Tras la polimerización por emulsión, las dispersiones de policloropreno se presentan como dispersiones fuertemente alcalinas en el intervalo de pH de 12 a 13, y tienen un contenido de sólidos de aproximadamente 30 a 40% en peso. Para la elaboración a fin de obtener caucho sólido es necesario, por regla general, reducir el valor de pH al intervalo de pH 6 a 7. Esto se consigue usualmente mediante la adición de cantidades correspondientes de ácido acético diluido, ya que los ácidos minerales producirían por el contrario una coagulación inmediata. Bibliografía: "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", volumen 9, página 366, Verlag Urban und Schwarzenberg, Munich-Berlín 1957; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", volumen 3, páginas 705-730, John Wiley, Nueva York 1965; "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, páginas 738 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961.

Si hay que emplear dispersiones como materia prima de adhesivos, se deben elevar, por medio de una ulterior operación de "cremaje", hasta contenidos de sólidos de 54% en peso a 60% en peso. También en esta fase poseen habitualmente un valor de pH >12. Las formulaciones acuosas de adhesivo de policloropreno que se emplean en el ámbito de los adhesivos 1K de aplicación por pulverización deben tener un valor de pH < 10 para conseguir el perfil de propiedades. A causa del elevado contenido de sólidos ya no es posible la reducción del valor de pH con ácido acético. Sólo se pueden utilizar ácidos débiles tales como, por ejemplo, glicina (ácido aminoacético). De esta manera se diluye la formulación de adhesivo en un grado no deseado.

Por consiguiente, existía aún la necesidad de formulaciones acuosas de adhesivo 1K que no presentasen los inconvenientes descritos, es decir, en especial de formulaciones que fueran adecuadas para la aplicación por rociadura e inmediatamente después de la aplicación por rociadura mostrasen una elevada resistencia inicial, que poseyesen un prolongado tiempo de uso y produjesen uniones pegadas con elevada resistencia al calor.

Por consiguiente, la tarea que ha servido de base a la presente invención consistía en poner a disposición tales formulaciones de adhesivo 1K.

Se ha hallado, sorprendentemente, que dispersiones de dióxido de silicio que han sido ajustadas a valores bajos de pH con ácidos fuertes o medianamente fuertes se pueden mezclar sin coagulación con dispersiones de policloropreno fuertemente básicas. De esta manera se pueden preparar formulaciones 1K con elevado contenido de sólidos y bajo valor de pH.

Esto es tanto más sorprendente cuanto que el valor de pH de una formulación que ha sido obtenida preparando primeramente una mezcla de dispersión de dióxido de silicio y dispersión de policloropreno ya no se puede reducir mediante la adición de ácidos fuertes o medianamente fuertes sin que se produzca coagulación espontánea.

Es objeto de la presente invención, por lo tanto, un procedimiento para preparar dispersiones, caracterizado porque

- (a) se lleva a un valor de pH de 6 o inferior al menos una dispersión acuosa de dióxido de silicio con un diámetro medio de partícula de las partículas de SiO₂ de 1 a 200 nm mediante la adición de al menos un ácido fuerte o medianamente fuerte y
- (b) a continuación se mezcla con al menos una dispersión de policloropreno con un tamaño medio de partícula de las partículas de policloropreno de 50 a 200 nm.

Preferiblemente, son ácidos fuertes en el marco de la invención aquellos cuyo valor de pK_A es menor que o igual a 0. Son ácidos medianamente fuertes en el marco de la invención aquellos cuyo valor de pK_A se sitúa entre 0 y 4. Las constantes de equilibrio de ácidos para la eliminación de protones se pueden determinar en disolución acuosa. Tales valores están también accesibles para el técnico en forma de tablas. En ellas se indica la constante de acidez pK_A. En el caso de ácidos fuertes el valor de pK_A se sitúa por regla general en un valor igual o menor que 0, y en el caso de ácidos medianamente fuertes el valor de pK_A se sitúa entre 0 y 4, mientras que los ácidos débiles se distinguen de los mencionados porque usualmente presentan un valor de pK_A superior a 4 (www.cci.ethz.ch/vorlesung/de/al1/node7.html). Preferiblemente, el valor de pH de la dispersión de dióxido de silicio en el procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta mediante la adición de ácidos cuyo valor de pK_A

es < 4, de manera especialmente preferible < 2,5.

Son ácidos fuertes o medianamente fuertes preferidos en el marco de la presente invención los intercambiadores de iones que contienen grupos ácidos o bien ácidos minerales tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos fosfóricos tales como, por ejemplo, ácido ortofosfórico. Es muy preferido el ácido ortofosfórico. De manera especialmente preferida, el valor de pH de la dispersión de dióxido de silicio se reduce mediante la adición de ácido hasta un valor de pH de 1 a 5, de manera muy especialmente preferible de 1,7 a 4.

La adición del ácido se realiza preferiblemente con agitación. La adición del ácido se realiza preferiblemente en porciones, de manera especialmente preferible gota a gota. Una vez terminada la adición de la cantidad correspondiente de ácido puede ser conveniente un período de agitación ulterior de la dispersión. Esta agitación ulterior puede realizarse, por ejemplo, durante un período de tiempo desde algunos minutos hasta varias horas, preferiblemente desde 1 minuto hasta 2 horas. La adición del ácido puede realizarse a cualquier temperatura a la cual sean estables las dispersiones de dióxido de silicio. Preferiblemente, la adición del ácido se realiza a temperatura ambiente.

Por el término "acuoso" se ha de entender, en el marco de la invención, que las dispersiones contienen esencialmente agua, es decir, al menos 30% en peso - referido al peso total de la dispersión.

Las dispersiones acuosas de dióxido de silicio son conocidas y, según su proceso de preparación, se presentan en diferentes formas.

Las dispersiones de dióxido de silicio adecuadas de acuerdo con la invención pueden obtenerse a base de sol de sílice, gel de sílice, ácidos silícicos pirógenos, ácidos silícicos de precipitación o mezclas de los mencionados.

Los soles de ácido silícico son disoluciones coloidales de dióxido de silicio amorfo en agua, que también se denominan soles de dióxido de silicio, pero la mayoría de las veces se denominan abreviadamente soles de sílice. El dióxido de silicio se presenta en ellas en forma de partículas esféricas e hidroxiladas en su superficie. El diámetro de partícula de las partículas coloidales asciende por regla general a 1 hasta 200 nm, situándose en 15 hasta 2000 m²/g la superficie específica BET (determinada por el método de G.N. Sears, Analytical Chemistry volumen 28, n° 12, 1981-1983, diciembre de 1956) que se correlaciona con el tamaño de partícula. Suponiendo que los soles de sílice se presentan como partículas primarias con forma esférica y tienen una densidad de 2,2 g/cm³, se obtiene un factor de 2750. Este factor, dividido por la superficie específica, proporciona el tamaño de partícula en nm (para determinar el factor véase Ralph K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, Nueva York 1979, páginas 465 y siguientes). La superficie de las partículas de SiO₂ presenta una carga, que es compensada por un contraión correspondiente, lo que conduce a la estabilización de la disolución coloidal. Los soles de sílice estabilizados alcalinamente tienen un valor de pH de 7 a 11,5 y contienen como agente alcalinizante, por ejemplo, pequeñas cantidades de Na₂O, K₂O, Li₂O, amoníaco, bases nitrogenadas orgánicas, hidróxidos de tetraalquilamonio o aluminatos alcalinos o de amonio. Los soles de sílice pueden presentarse también como disoluciones coloidales semiestables débilmente ácidas. Es posible, además, preparar soles de sílice ajustados catiónicamente mediante el recubrimiento de la superficie con Al₂(OH)₅Cl. Las concentraciones de sólidos de los soles de sílice se sitúan preferiblemente en 5 a 60% en peso de SiO₂.

El procedimiento de preparación para soles de sílice discurre esencialmente por los pasos de producción de desalcalinización de vidrio soluble por medio de intercambio iónico, ajuste y estabilización de (la distribución de) tamaño de partícula deseada en cada caso de las partículas de SiO₂, ajuste de la concentración de SiO₂ deseada en cada caso y eventualmente una modificación superficial de las partículas de SiO₂, por ejemplo con Al₂(OH)₅Cl. En ninguno de estos pasos abandonan las partículas el estado disuelto coloidal. De este modo se explica la presencia de las partículas primarias discretas.

Por otra parte, existe una distinción entre ácido silícico pirógeno y ácido silícico de precipitación. En el procedimiento de precipitación se dispone primeramente agua y a continuación se añaden simultáneamente vidrio soluble y ácido, por ejemplo H₂SO₄. De este modo se originan partículas primarias coloidales que, a medida que avanza la reacción, se aglomeran y crecen para dar aglomerados. La superficie específica se sitúa por regla general en 30 hasta 800 m²/g (método de medida: DIN 66131), y el tamaño de partícula primario en 5 hasta 100 nm. Por regla general, las partículas primarias de estos ácidos silícicos que se presentan como sustancias sólidas están reticuladas fuertemente para formar aglomerados secundarios. El dato indicado es el tamaño medio de partícula.

El ácido silícico pirógeno puede prepararse mediante hidrólisis por llama o bien con ayuda del procedimiento de arco voltaico. El procedimiento de síntesis dominante para ácidos silícicos pirógenos es la hidrólisis por llama, en la cual se descompone tetraclorosilano en una llama de gas oxhídrico. El ácido silícico formado de este modo es roentgenográficamente amorfo. Los ácidos silícicos pirógenos poseen en su superficie casi exenta de poros claramente menos grupos OH que el ácido silícico de precipitación. El ácido silícico pirógeno preparado mediante hidrólisis por llama tiene por regla general una superficie específica de 50 a 600 m²/g (DIN 66131) y un tamaño de partícula primaria de 5 a 50 nm, y el ácido silícico preparado mediante el procedimiento del arco voltaico tiene una superficie específica de 25 a 300 m²/g (DIN 66131) y un tamaño de partícula primaria de 5 a 500 nm. También aquí

las partículas primarias de estos ácidos silícicos que se presentan como sustancias sólidas se reticulan fuertemente para formar aglomerados secundarios. El dato indicado es el tamaño medio de partícula.

5 Otros datos en cuanto a la síntesis y propiedades de ácidos silícicos en forma sólida se pueden extraer, por ejemplo, de K.U. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch "Industrielle Anorganische Chemie", Wiley VCH Verlag 1999, capítulo 5.8.

10 Si para la dispersión de polímero de acuerdo con la invención se emplea una materia prima de SiO₂ que se presenta como sólido aislado, por ejemplo ácido silícico pirógeno o precipitado, éste se transforma, al dispersarlo, en una dispersión acuosa de SiO₂.

15 Para preparar las dispersiones de dióxido de silicio se emplean dispersores del estado de la técnica, preferiblemente aquellos que son adecuados para producir elevadas tasas de esfuerzo cortante tales como, por ejemplo, Ultraturax o discos disolventes.

20 En el paso de procedimiento (a) se emplean preferiblemente aquellas dispersiones acuosas de dióxido de silicio cuyas partículas de SiO₂ tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula de 1 a 200 nm, preferiblemente 5 a 100 nm, y de manera especialmente preferiblemente 8 a 60 nm. En caso de que se empleen ácidos silícicos precipitados, éstos se muelen con el fin de disminuir el tamaño de partícula. En el caso de dispersiones de dióxido de silicio cuyo tamaño medio de partícula sea superior a 200 nm, se presenta el inconveniente de que en las formulaciones de adhesivo resultantes las partículas se sedimentan durante el almacenamiento, y pueden taponar las boquillas de las pistolas rociadoras durante la aplicación por rociadura.

25 En el caso de ácidos silícicos de precipitación y ácidos silícicos pirógenos, las partículas pueden presentarse tanto en forma de las denominadas "partículas primarias", como también en forma de aglomerados. La expresión "tamaño medio de partícula" significa, de acuerdo con la invención, el tamaño medio de partícula determinado por ultracentrifugación, e incluye el tamaño de las partículas primarias y aglomerados de las mismas eventualmente presentes (véase H.G. Müller, Progr. Colloid Polym. Sci. 107, 180-188 (1997)). El dato indicado es el promedio másico.

30 En formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean aquellas dispersiones de dióxido de silicio en las cuales las partículas de SiO₂ de la dispersión de dióxido de silicio se presentan como partículas primarias discretas, no reticuladas. Tales dispersiones de dióxido de silicio que contienen partículas primarias discretas, no reticuladas, son en particular soles de sílice.

35 Se prefiere asimismo que las partículas de SiO₂ cuenten con grupos hidroxilo en la superficie de la partícula.

40 De manera especialmente preferida se emplean como dispersiones acuosas de dióxido de silicio, soles acuosos de ácido silícico. Se encuentran disponibles comercialmente soles de ácido silícico adecuados.

45 La preparación del policloropreno tiene lugar mediante polimerización en emulsión en medio acuoso alcalino (véanse "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", volumen 9, página 366, Verlag Urban und Schwarzenberg, Munich-Berlín 1957; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", volumen 3, páginas 705-730, John Wiley, Nueva York 1965; "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, páginas 738 y siguientes, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961.

50 De acuerdo con la invención se emplean dispersiones de policloropreno que se pueden obtener mediante polimerización de cloropreno y de 0 a 20 partes en peso de un monómero etilénicamente insaturado, copolimerizable con cloropreno, en medio alcalino.

55 Se describen monómeros copolimerizables adecuados, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, páginas 738 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961. Se prefieren compuestos con 3 a 12 átomos de C y 1 ó 2 enlaces dobles C=C copolimerizables por molécula. Son ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos el 2,3-diclorobutadieno y el 1-clorobutadieno.

Las dispersiones de policloropreno a emplear de acuerdo con la invención se preparan mediante polimerización en emulsión a 0 hasta 70°C, preferiblemente a 5 hasta 45°C, y valores de pH de 10 a 14, preferiblemente de 11 a 13. La activación se realiza mediante los activadores o sistemas activadores usuales, conocidos para el técnico.

60 Preferiblemente, las partículas de la dispersión de policloropreno tienen un diámetro medio de partícula de 60 a 180 nm.

65 La preparación de los policloroprenos de acuerdo con la invención se puede realizar tanto de manera continua como también de manera discontinua, siendo preferida la polimerización continua.

- 5 Para el ajuste de la viscosidad de los policloroprenos de acuerdo con la invención se pueden utilizar agentes de transferencia de cadena habituales tales como mercaptanos, por ejemplo los descritos en los documentos DE-A 3 002 711, GB-A 1 048 235, FR-A 2 073 106, o bien disulfuros de xantógeno, por ejemplo los descritos en los documentos DE-A 1 186 215, DE-A 2 156 453, DE-A 2 306 610 y DE-A 3 044 811, en los documentos EP-A 0 053 319, GB-A 512 458, GB-A 952 156 y US-A 2 321 693 y US-A 2 567 117.
- 10 La polimerización se interrumpe habitualmente al llegar a una conversión de monómero de 50% a 95%, preferiblemente de 60% a 80%, pudiendo añadirse como inhibidor, por ejemplo, fenotiazina, terc.-butilpirocatequina o dietilhidroxilamina.
- 15 Después de la polimerización se elimina el monómero de cloropreno residual mediante una destilación con vapor de agua. Esta se realiza tal como describe, por ejemplo, W. Obrecht en Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, volumen 20, parte 3, Makromolekulare Stoffe (1987), página 852.
- 20 En un paso adicional se eleva el contenido de sólidos de la dispersión mediante un proceso de cremaje. Este cremaje se realiza, por ejemplo, mediante la adición de alginatos, tal como se describe en "Neoprene Latices", John C. Carl, E.I. Du Pont 1964, página 13.
- Tales dispersiones de policloropreno adecuadas para el empleo en el sector de adhesivos las ofrece, por ejemplo, la empresa Bayer Material Science AG. Leverkusen, bajo la denominación Dispercoll® C 84 y Dispercoll® C 74.
- 25 Se prefiere especialmente el empleo de dispersiones acuosas de policloropreno, que se caracterizan por una prolongada estabilidad frente al almacenamiento, es decir, su valor de pH no varía significativamente durante el tiempo de almacenamiento.
- 30 La preparación de dispersiones de policloropreno estables frente al almacenamiento se describe en LeA 36711. Dispersiones de policloropreno análogas, adecuadas para el sector de adhesivos las ofrece, por ejemplo, la empresa Bayer Material Science AG. Leverkusen, bajo la denominación Dispercoll® C VPLS 2325 y Dispercoll® C VPLS 2372H.
- 35 En formas de realización preferidas de la presente invención, las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención contienen además
(c) al menos un compuesto orgánico que contiene grupos OH, soluble en agua.
- 40 Tal compuesto orgánico que contiene grupos OH, soluble en agua, o bien se puede añadir a las mezclas acabadas preparadas mediante la adición de la dispersión o dispersiones de policloropreno a la dispersión acidificada de dióxido de silicio, o bien se puede añadir, antes de la adición de la dispersión o dispersiones de policloropreno a la dispersión acidificada de dióxido de silicio, a una de las dos dispersiones, la dispersión de policloropreno o la dispersión acidificada de dióxido de silicio, y mezclarse con ella. El compuesto orgánico que contiene grupos OH, soluble en agua, puede añadirse en forma sólida o bien en forma de una disolución acuosa. También esta adición se realiza preferiblemente con agitación. Cuando el compuesto orgánico que contiene grupos OH soluble en agua es ciclodextrina, hay que cuidar de que el valor de pH de la dispersión acidificada de dióxido de silicio sea superior a 3,5.
- 45 En el marco de la invención se entenderán por compuestos orgánicos que contienen grupos OH, solubles en agua, todos los oligómeros o polímeros lineales o cíclicos que contengan grupos hidroxilo en la cadena de oligómero o de polímero y sean solubles en agua. Se entenderán por oligómeros en el marco de la invención aquellos compuestos con hasta 10 unidades de repetición y un peso molecular por debajo de 1000, y por polímeros los que tienen más de 10 unidades de repetición y/o un peso molecular superior a 1000, pudiendo ser las unidades de repetición, en ambos casos, iguales o diferentes. Son ejemplos preferidos de polímeros que contienen grupos OH las hidroxialquilcelulosas, polímeros de alcohol vinílico, o ciclodextrinas polímeras, y son ejemplos preferidos de oligómeros que contienen grupos OH las ciclodextrinas. En el marco de la invención, las ciclodextrinas son oligómeros o polímeros que contienen grupos OH, preferidos.
- 50 Son ciclodextrinas adecuadas las ciclodextrinas sin sustituir y sustituidas.
- Son ciclodextrinas preferidas α -, β - y γ -ciclodextrinas y sus derivados de éster, alquiléter, hidroxialquiléter, alcóxicarbonilalquiléter, carboxialquiléter o sus sales.
- 60 Son especialmente preferidas metil- α -ciclodextrina, metil- β -ciclodextrina, metil- γ -ciclodextrina, etil- β -ciclodextrina, butil- α -ciclodextrina, butil- β -ciclodextrina, butil- γ -ciclodextrina, 2,6-dimetil- α -ciclodextrina, 2,6-dimetil- β -ciclodextrina, 2,6-dimetil- γ -ciclodextrina, 2,6-dietil- β -ciclodextrina, 2,6-dibutil- β -ciclodextrina, 2,3,6-trimetil- α -ciclodextrina, 2,3,6-trimetil- β -ciclodextrina, 2,3,6-trimetil- γ -ciclodextrina, 2,3,6-trioctil- α -ciclodextrina, 2,3,6-trioctil- β -ciclodextrina, 2,3,6-triacetil- α -ciclodextrina, 2,3,6-triacetil- β -ciclodextrina, 2,3,6-triacetil- γ -ciclodextrina, (2-hidroxi)propil- α -ciclodextrina, (2-hidroxi)propil- β -ciclodextrina, (2-hidroxi)propil- γ -ciclodextrina, α -, β - y γ -ciclodextrina parcial o totalmente acetilada, metilada y succinilada, 2,6-dimetil-3-acetil- β -ciclodextrina y 2,6-dibutil-3-acetil- β -ciclodextrina.
- 65

- 5 Los derivados mono-, di- o triéter-sustituidos, mono-, di- o triéster-sustituidos o monoéster/diéter-sustituidos se obtienen por regla general mediante eterificación de α -, β - y γ -ciclodextrinas con agentes alquilantes tales como, por ejemplo, sulfato de dimetilo o halogenuros de alquilo con 1 a 30 átomos de C tales como, por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de metilo, etil, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y/o esterificación con ácido acético o ácido succínico en presencia de ácidos.
- Las ciclodextrinas están asimismo disponibles comercialmente, por ejemplo de la empresa Wacker (Cavamax® y Cavalol®).
- 10 Las dispersiones de dióxido de silicio empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención poseen preferiblemente un contenido de sólidos de dióxido de silicio dispersado de 5% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 30% en peso a 51% en peso, referido al peso total de la dispersión de dióxido de silicio.
- 15 Las dispersiones preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son aquellas que hasta la fecha no eran posibles por ninguna otra vía. Por consiguiente, las dispersiones preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son asimismo objeto de la presente invención.
- Las dispersiones preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son extraordinariamente adecuadas como componentes en la preparación de adhesivos para aplicación por rociadura, preferiblemente de formulaciones de adhesivo 1K para aplicación por rociadura, ya que la coagulación deseada se produce sólo en el momento de la rociadura, y se puede evitar el taponamiento de las boquillas de rociadura.
- 20 Por tanto, es otro objeto de la presente invención el uso de estas dispersiones preparadas de acuerdo con la invención como componentes en la preparación de adhesivos para aplicación por rociadura, preferiblemente de formulaciones de adhesivo 1K para aplicación por rociadura. Preferiblemente, esta preparación de adhesivos para aplicación por rociadura se realiza añadiendo al menos uno de los compuestos orgánicos que contienen grupos OH, solubles en agua.
- 25 En el caso del empleo de las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención como componentes en formulaciones de adhesivo para aplicación por rociadura, estas formulaciones contienen dispersiones de dióxido de silicio en el intervalo de 3% en peso a 45% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 35% en peso. Las dispersiones de policloropreno están contenidas en las formulaciones en una proporción de 97% en peso a 35% en peso, preferiblemente de 90% en peso a 50% en peso, y las proporciones del compuesto o los compuestos que contienen grupos OH, solubles en agua, eventualmente presentes se sitúan en 0% en peso hasta 20% en peso, preferiblemente en 5% en peso hasta 15% en peso, en donde los datos en porcentaje se refieren al peso de las porciones no volátiles, y suman hasta el 100%.
- 30 Con las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención se pueden obtener formulaciones de adhesivo que tienen un valor de pH de 8 a 10, preferiblemente de 8,5 a 9,5, sin que se observe coagulación al ajustar el valor de pH. Si la cantidad pretendida de dispersión de dióxido de silicio en la formulación no fuera suficiente para llegar al intervalo de pH deseado, se puede reajustar con glicina la diferencia residual de pH.
- 35 Las formulaciones de adhesivo preparadas de acuerdo con la invención pueden contener otros agentes aditivos y eventualmente sustancias auxiliares de revestimiento y para adhesivos.
- 40 Por ejemplo, se pueden añadir otros látices polímeros en cantidades de hasta 20% en peso. En principio, son adecuados como látices polímeros todas las dispersiones en las cuales se puedan dispersar polímeros con ayuda de emulsionantes o dispersantes en agua, o bien que se han preparado mediante polimerización en emulsión y se presentan como dispersión de polímero en agua. Son ejemplos los látices de polímeros de dienos o monómeros olefínicamente insaturados y sus copolímeros, tales como látex de poliestireno-butadieno, látex de acrilonitrilo-butadieno, látex de poliisopreno clorado o bien látex de (met)acrilato.
- 45 Se prefieren dispersiones de polímeros naturales y sintéticos, que se emplean en el sector de adhesivos, descritas en: Irving Skeist, Handbook of Adhesives, 2ª edición, 1977, Van Nostrand Reinhold, Nueva York.
- 50 Otros agentes auxiliares adecuados que se pueden emplear eventualmente son, por ejemplo, espesantes orgánicos a utilizar en cantidades de 0,01 a 1% en peso, referidas a las porciones no volátiles, tales como derivados de celulosa, alginatos, almidón, derivados de almidón, agentes espesantes a base de poliuretano o poli(ácido acrílico), o bien espesantes inorgánicos a utilizar en cantidades de 0,05 hasta 5% en peso, referidas a las porciones no volátiles, tales como por ejemplo bentonitas.
- 55 Para su conservación se pueden añadir también fungicidas a las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención. Estos se emplean en cantidades de 0,02 hasta 1% en peso, referidas a las porciones no volátiles. Son fungicidas adecuados, por ejemplo, derivados de fenol y de cresol o bien compuestos estanno-orgánicos.
- 60
- 65

Eventualmente también se pueden añadir a las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención resinas que confieren pegajosidad, las denominadas resinas adhesivas, tales como por ejemplo resinas naturales sin modificar o modificadas tales como ésteres de colofonia, resinas de hidrocarburo o resinas sintéticas tales como resinas de ftalato, en forma dispersada (véase por ejemplo "Klebarze", R. Jordan, R. Hinterwaldner, páginas 75-115, Hinterwaldner Verlag, Munich 1994). Se prefieren dispersiones de resina de alquilfenol y de resina de terpenofenol con puntos de reblandecimiento superiores a 70°C, de manera especialmente preferible superiores a 110°C.

También se pueden añadir a las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención plastificantes, tales como por ejemplo los basados en adipato, ftalato o fosfato, en cantidades de 0,5 a 10 partes en peso, referidas a las porciones no volátiles.

Como captadores de pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno que pueden ser desprendidas por los polímeros de cloropreno se pueden emplear epóxidos tales como, por ejemplo, Ruetapox® 0164 (resina de bisfenol A y epiclorhidrina con peso molecular ≥ 700 , viscosidad: 8000-13000 mPa.s, proveedor: Bakelite AG, Varzinger Str. 49, 47138 Duisburg-Meiderich).

Mediante la adición de agentes humectantes, por ejemplo polifosfatos tales como hexametrafosfato sódico, ácido naftalensulfónico, productos de condensación de ácido naftalensulfónico y formaldehído, laurilsulfato sódico o sales de amonio o de sodio de poli(ácido acrílico) se puede incrementar en caso necesario la estabilidad de la formulación de adhesivo en caso de valores de pH inferiores a 10.

Para la preparación de acuerdo con la invención de las dispersiones se eligen las proporciones de cantidades de los componentes individuales de manera tal que la dispersión resultante contenga los componentes individuales, tales como dispersión de dióxido de silicio, dispersión de cloropreno y eventualmente compuestos orgánicos que contienen grupos OH, solubles en agua, y eventualmente otros agentes aditivos o sustancias auxiliares para revestimiento y para adhesivos en las cantidades que se han indicado en lo que antecede.

En principio, los componentes individuales pueden ser añadidos en cualquier orden de secuencia.

Las dispersiones de acuerdo con la invención son extraordinariamente adecuadas como adhesivos o agentes de revestimiento para diversos sustratos. Por ejemplo, se pueden revestir o pegar sustratos tales como madera, papel, materiales sintéticos, textiles, cuero, goma, o materiales inorgánicos tales como cerámica, loza, fibra de vidrio o cemento. Al pegar sustratos se pueden pegar sustratos de la misma o distinta clase. En comparación con dispersiones acuosas de polímero conocidas, las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención presentan una elevada resistencia inicial a pesar del alto contenido de agua, y las películas de revestimiento o de adhesivo secas resultantes presentan una elevada resistencia al calor.

La aplicación de las dispersiones de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de maneras conocidas, por ejemplo mediante aplicación con brocha, vertido, aplicación con rasqueta, rociadura, aplicación con rodillo, o inmersión, siendo preferida la aplicación por rociadura. El secado de la película de revestimiento o de adhesivo puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

Son asimismo objeto de la presente invención sustratos que están revestidos o pegados con una dispersión de polímero de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar de manera ilustrativa la invención, y no deben ser interpretados como limitantes.

Ejemplos

1.1. Sustancias empleadas

5 Tabla 1: Dispersiones de dióxido de silicio (soles de sílice) de la empresa H. C. Starck GmbH, Leverkusen, Alemania

Sol de sílice	A	B	C	D
denominación	Levasil® 50	Levasil® 200 E	Levasil® 200 B	Levasil®
concentración (% en peso)	50	20	30	50
densidad (g/cm ³)	1,39	1,13	1,204	1,37
valor de pH	9	3,5	5	9
superficie específica (m ² /g)	50	200	200	50
tamaño medio de partícula (nm)(*)	55	15	15	55
valor de pH tras la adición de ácido	-	3,0	3,0	2,0

(*) valores medios, calculados a partir de la superficie específica

10 Tabla 2: Ciclodextrina de la empresa Wacker Burghausen, Alemania, utilizada como compuesto que contiene grupos OH, soluble en agua

Ciclodextrina	E
denominación	Cavamax® W6
composición	α-ciclodextrina (ciclohexa-amilasa)
sólidos, contenido de ciclodextrina (%)	90
n° CAS	10016-20-3
peso molecular	973
solubilidad en agua (g) (en 100 ml a 25°C)	14,5

15 Tabla 3: Dispersiones de polímero

Dispersión de polímero	F	G	H
nombre comercial	Dispercoll® C 2325	Acronal® A 310S	Simalfa® 309
composición química	poli-2-clorobutadieno-(1,3) con fuerte tendencia a la cristalización	Copolímero de ésteres de ácido acrílico	Formulación de adhesivo a base de dispersión de policloropreno y ésteres de ácido acrílico
fabricante	Bayer Material Science AG	BASF	Alfa / Suiza
contenido de sólidos (%)	58	50	55
valor de pH	12	5,8	8,5

20

1.2. Métodos de medida

1.2.1. Determinación del punto de reblandecimiento de la pegadura (resistencia al calor)

5 El ensayo se realiza de acuerdo con la norma EN 1392. A partir de dos tiras de muestra de KASX (goma de caucho de butadieno-acrilonitrilo), desbastadas con papel de lija (grano = 40) se cortan probetas con medidas 20 x 60 mm.

10 Se aplica con un pincel una película húmeda de 100 µm de grueso de la formulación de adhesivo, sobre una de las superficies a pegar, y se airea durante 1 hora. A continuación se activan de manera instantánea (por choque) durante 10 segundos las probetas, y se prensan una contra otra de manera que se unen sólo las superficies de pegadura en un ángulo de 180°. El conjunto se comprime en la prensa durante 10 segundos a 4 bares (efectivos).

15 Después de un tiempo de almacenamiento de 3 - 7 días se somete a las probetas de KASX a una carga de 4 kg y se atemperan a 40°C en una estufa calefactora en el transcurso de 30 minutos. A continuación se calientan las probetas con una velocidad de calentamiento lineal de 0,5°C/minuto hasta llegar a 150°C. Se registra la temperatura de reblandecimiento, es decir, la temperatura (en °C) a la cual la pegadura falla bajo la carga de 4 kg en el ensayo de cizalladura. En cada caso se realizan 4 mediciones individuales.

Activación instantánea (por choque)

20 Se irradian las superficies de pegadura durante 10 segundos con una fuente radiante IR de la empresa Funk (Shockaktiviergerät 2000). La pegadura se efectúa inmediatamente después de la activación térmica de las probetas revestidas con adhesivo, juntando las capas de adhesivo activadas y comprimiéndolas en una prensa. Las probetas así preparadas se guardan a 23°C y humedad relativa de 50%.

25 1.2.2. Determinación de la pegadura por contacto y creación de resistencia tras la aplicación por rociadura de la formulación de adhesivo

30 Las formulaciones de adhesivo se aplican por medio de un equipo Spray-Mix de la empresa Krautzbeger, Eltville, sobre las probetas de espuma de poliuretano. Los detalles se pueden extraer de la Información Técnica de la empresa Bayer Material Science AG KA-KR-0001e/01/05.96. Después de un tiempo de secado de 0-30 minutos se prensan los sustratos revestidos, tal como se describe en la Figura 1, y se determina si la pegadura se abre total o parcialmente, o bien si la pegadura se mantiene.

35 Figura 1: Métodos de medida de la pegadura espuma-espuma

40 En otro ensayo se efectúa el proceso de prensado tras un tiempo de secado de 10 y 20 minutos. A continuación se intenta abrir de nuevo la costura de pegadura. Se indica el tiempo en minutos al cabo del cual se desgarrar el material de espuma, es decir, la pegadura es más resistente que el cuerpo de material de espuma.

45 1.3. Metodías de trabajo generales para la preparación conforme a la invención de formulaciones de adhesivo

1.3.1. Preparación de las dispersiones de dióxido de silicio acidificadas

50 Para preparar las dispersiones de dióxido de silicio acidificadas de acuerdo con el paso de procedimiento (a) conforme a la invención se dispusieron previamente las dispersiones de dióxido de silicio B, C ó D en un matraz de vidrio que se podía tapar, y se añadió gota a gota ácido ortofosfórico al 85% hasta que el valor de pH de la dispersión de dióxido de silicio se situó en un valor de pH de 2 a 3. Tras un tiempo de agitación de 10 minutos se tapó el matraz de vidrio y se guardó.

55 1.3.2. Preparación de las formulaciones de adhesivo

60 Para preparar las formulaciones de adhesivo se dispuso la dispersión de policloropreno en un vaso de vidrio. Después se añadieron sucesivamente, con agitación, las sustancias aditivas o agentes auxiliares, es decir, otros componentes de la formulación, y finalmente se añadió la dispersión de dióxido de silicio, igualmente con agitación. Después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas se utilizó la formulación de adhesivo para los ensayos.

1.4. Ejemplos

1.4.1. Ajuste del valor de pH de formulaciones de adhesivo

5 Tabla 4a: Composición de las formulaciones de adhesivo

Los valores numéricos que se indican son las partes en peso de los componentes individuales en las respectivas formulaciones de adhesivo.

10 Las formulaciones de adhesivo se prepararon de acuerdo con la metodología de trabajo general del apartado 1.3.2.

Preparación nº	1*)	2*)	3*)	4*)	5*)	6*)	7*)	8*)	9
dispersión de policloropreno F	100	100	100	100	100	100	100	100	100
sol de sílice A			30	30	30	30			
sol de sílice D									30
Dermulsene® TR 602 ⁽³⁾	30	30							
Acronal® A 310 S									30
Vulcanox® DDA 50EM ⁽¹⁾	2	2	2	2					2
Borchers LP0024 ⁽²⁾	0,5	0,5	0,5	0,5					0,5

Referencias:

- 15 ⁽¹⁾ Rhein Chemie GmbH, Mannheim, Alemania (derivado de difenilamina en emulsión acuosa al 50%)
⁽²⁾ Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania (alquilhidroxilamina al 85% en agua)
⁽³⁾ Empresa DRT (Les Derivés Resiniques + Terpeniques, Cedex, Francia) (dispersión de resina de terpeno-fenol)

20 Tabla 4b: Valor de pH de las formulaciones de adhesivo antes y después de la adición de ácido

Se ensayó a ajustar los valores de pH de las formulaciones de adhesivo 1-8 de la Tabla 4a hasta un valor de pH de 9, mediante la adición de ácido. Para ello se utilizaron los siguientes ácidos:

- 25 Acido acético como ácido débil con un valor de pK_A de 4,75.
 Acido ortofosfórico como ácido medianamente fuerte con un valor de pK_A de 2,16.

La formulación de adhesivo 9 preparada de acuerdo con la invención presentaba ya un valor de pH de 9.

Preparación nº	1*)	2*)	3*)	4*)	5*)	6*)	7*)	8*)	9
valor de pH de la formulación antes de la adición de ácido	10,7	10,7	10,4	10,4	10,6	10,6	12,0	12,0	9,0
adición de ácido acético al 10%	+		+		+		+		
adición de ácido fosfórico al 10%		+		+		+		+	
observación	K	K	K	K	K	K	K	K	-

- 30 *) Ejemplo comparativo, + = adición del ácido a la formulación de adhesivo acabada,
 K = coagulación del látex durante la adición de ácido

35 Tal como se desprende de la Tabla 4b, el valor de pH de las formulaciones de adhesivo acabadas 1 - 4, de las mezclas de dióxido de silicio/policloropreno 5 y 6, y de las dispersiones puras de policloropreno 7 y 8, no se pudo ajustar ni mediante la adición del ácido débil ácido acético ni mediante la adición del ácido medianamente fuerte ácido ortofosfórico. En todos los casos se produjo coagulación al añadir el ácido. Sólo mediante una mezcla previa de ácido ortofosfórico con la dispersión de dióxido de silicio se pudo conseguir un valor de pH de 9 en la formulación de adhesivo (véase la preparación 9).

40

1.4.2. Determinación de la resistencia al calor de formulaciones de adhesivo

Tabla 5a: Composiciones de las formulaciones de adhesivo

5 Los valores numéricos que se indican son las partes en peso de los componentes individuales en las respectivas formulaciones de adhesivo.

Las formulaciones de adhesivo se prepararon de acuerdo con la metodología general del apartado 1.3.2.

Preparación nº	10*)	11*)	12	13	14	15	16	17**)
dispersión de policloropreno F	100	100	100	100	100	100	100	Simalfax® 309
sol de sílice D					30	30	30	
sol de sílice B				80				
sol de sílice C			80					
Dermulsene® TR 602 ⁽³⁾	30							
Acronal® A 310 S		30				30	30	
ciclodextrina E							10	
Vulcanox® DDA 50EM ⁽¹⁾	2	2	2	2	2	2	2	
Borchers LP0024 ⁽²⁾	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Glicina	+	+						

10

*) ejemplos comparativos, **) estado de la técnica

La preparación 17 representa otro ejemplo comparativo de acuerdo con el estado de la técnica, en el cual la formulación de adhesivo consiste en Simalfa® 309.

15

Referencias:

⁽¹⁾ Rhein Chemie GmbH, Mannheim, Alemania (derivado de difenilamina en emulsión acuosa al 50%)

⁽²⁾ Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania (alquilhidroxilamina al 85% en agua)

⁽³⁾ Empresa DRT (Les Derivés Resiniques + Terpeniques, Cedex, Francia) (dispersión de resina de terpeno-fenol)

20

Tabla 5b: Valor de pH y contenido de sólidos de las formulaciones de adhesivo

Preparación nº	10*)	11*)	12	13	14	15	16	17**)
valor de pH de la formulación	9,3	9,3	9,3	9,5	9,2	9,2	9,2	8,8
contenido de sólidos en % en peso	45	44	45	40	53	54	54	55

25

Tabla 5c: Resistencia al calor de la costura de pegadura

Preparación nº	10*)	11*)	12	13	14	15	16	17**)
resistencia al calor en °C	60	60	110	110	110	90	115	60

30 Frente a los ejemplos comparativos (Ejemplos 10, 11, 17), las formulaciones preparadas de acuerdo con la invención muestran una resistencia al calor claramente superior.

Tabla 5d: Tiempo de pegadura por contacto

Tiempo de secado en minutos / Preparación	10*)	11*)	12	13	14	15	16	17**)
0	-	-	+	(+)	+	+	+	+
1	-	-	+	+	+	+	+	+
3	-	-	+	+	+	+	+	+
5	-	+	+	+	+	+	+	+
10	+	+	+	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+	+	+	+
20	+	+	(+)	+	+	+	+	+

5 con el signo - la costura de pegadura se vuelve a abrir por completo, con (+) se abre fácilmente, y con + se mantiene cerrada

10 En comparación con los ejemplos comparativos (Ensayos 10, 11), las formulaciones preparadas de acuerdo con la invención presentan un tiempo de pegadura por contacto claramente mejor, especialmente en el caso de tiempos de secado más cortos y por tanto, para esta propiedad, son comparables con el estado de la técnica.

Tabla 5e: Creación de resistencia de la pegadura después de un tiempo de secado de 10 minutos

Tiempo de almacenamiento después de la pegadura en minutos/ Preparación	10*)	11*)	12	13	14	15	16	17**)
1	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	(+)	-
5	-	-	(+)	-	-	(+)	(+)	(+)
7	-	-	(+)	(+)	(+)	(+)	+	(+)
10	+	(+)	+	(+)	(+)	+	+	+
15	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+
20	(+)	+	+	+	+	+	+	+

15 con el signo - la pegadura se puede volver a separar, con (+) se produce un desgarro parcial del material, y con + se produce el desgarro del material

20 En comparación con los ejemplos comparativos (Ensayos 10, 11, 17), las pegaduras realizadas con las formulaciones preparadas de acuerdo con la invención muestran desgarro del material sólo tras un almacenamiento prolongado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar dispersiones, caracterizado porque
 - 5 (a) se lleva a un valor de pH de 6 o inferior al menos una dispersión acuosa de dióxido de silicio con un diámetro medio de partícula de las partículas de SiO₂ de 1 a 200 nm mediante la adición de al menos un ácido fuerte o medianamente fuerte y
 - (b) a continuación se mezcla con al menos una dispersión de policloropreno con un tamaño medio de partícula de las partículas de policloropreno de 50 a 200 nm.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de SiO₂ tienen un diámetro de partícula de 5 a 100 nm, preferiblemente de 8 a 60 nm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la dispersión acuosa de dióxido de silicio es un sol de sílice.
- 15 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la dispersión de dióxido de silicio obtenida según el paso de procedimiento (a) tiene un valor de pH de 1 a 5, preferiblemente de 1,7 a 4.
- 20 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dispersión contiene además
 - (c) al menos un compuesto orgánico que contiene grupos OH, soluble en agua.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el o los compuestos orgánicos que contienen grupos OH es o son una o varias ciclodextrinas.
- 25 7. Dispersiones que se pueden obtener según el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de las dispersiones según la reivindicación 7 como componentes en la preparación de formulaciones de adhesivo o para revestimiento.
- 30 9. Uso de las dispersiones según la reivindicación 7 como componentes en la preparación de formulaciones de adhesivo para aplicación por rociadura, preferiblemente formulaciones de adhesivo 1K para aplicación por rociadura.
- 35 10. Formulación de adhesivo o para revestimiento que contiene al menos una dispersión según la reivindicación 7.
11. Sustratos, caracterizados porque están revestidos o pegados con una dispersión según la reivindicación 7.

Método de ensayo: Pegadura de material de espuma

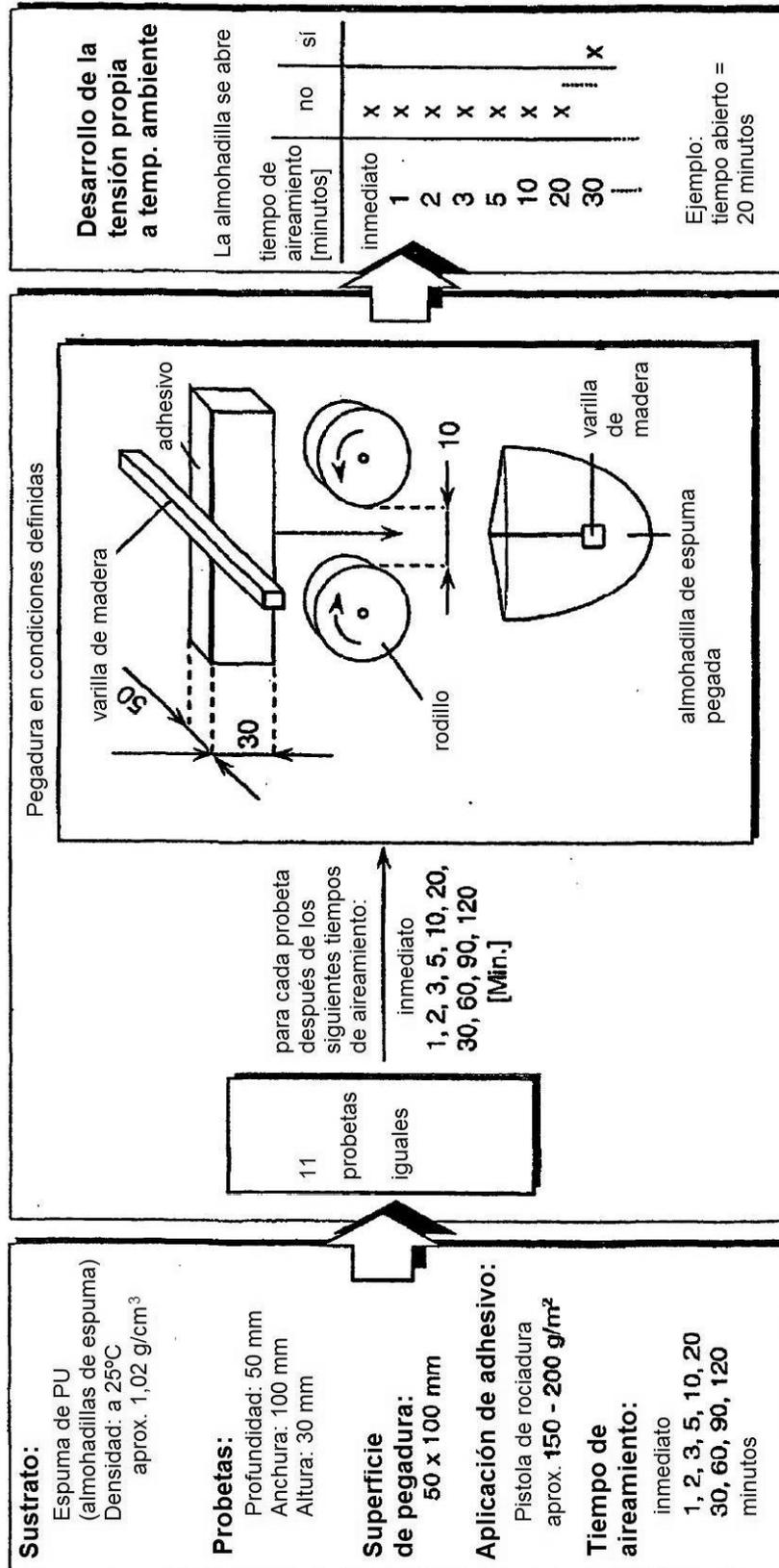


Figura 1