

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 542**

51 Int. Cl.:
C08G 18/00 (2006.01) **C09J 175/04** (2006.01)
C08G 18/64 (2006.01) **C09J 123/08** (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) **C08K 3/34** (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01)
C09D 157/00 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01)
C09J 129/04 (2006.01)
C09J 157/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06834944 .8**
96 Fecha de presentación: **19.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1967534**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **COMPOSICIÓN ADHESIVA.**

30 Prioridad:
27.12.2005 JP 2005373835

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.01.2012

73 Titular/es:
KURARAY CO., LTD.
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-8622, JP

72 Inventor/es:
NAKAMAE, Masato

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 372 542 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

Composición adhesiva

Campo de la Técnica

5 La presente invención se refiere a una composición adhesiva. De forma más particular, la presente invención se refiere a una composición adhesiva compuesta por una resina sintética en polvo obtenida a partir de una composición secante que combina un polímero de alcohol polivinílico en una emulsión acuosa que contiene un polímero de alcohol polivinílico, como dispersante, y un polímero que presenta al menos una unidad monomérica seleccionada de entre monómeros etilénicamente insaturados y monómeros de dieno como dispersoide, un polvo inorgánico y un compuesto de isocianato polivalente. La composición adhesiva de la presente invención es excelente en cuanto a las propiedades y estabilidad de almacenamiento, tiene asimismo una adhesividad muy resistente al agua y, por tanto, se utiliza preferentemente para un agente adhesivo o un agente de revestimiento.

Antecedentes de la Técnica

15 Convencionalmente se ha venido utilizando ampliamente un agente adhesivo basado en un compuesto polimérico acuoso/isocianato (sistema EPI) para agentes adhesivos, pinturas (agentes de revestimiento) y similares aprovechando su alta resistencia al agua. Como método para su preparación se ha empleado el método donde se emplea, como compuesto base, una composición dispersable en agua obtenida mediante disolución de un alcohol polivinílico en polvo en agua con calentamiento, adición de un polvo inorgánico, un polvo orgánico o una emulsión acuosa según proporciones predeterminadas y dispersión de la mezcla mediante mezcla y agitación. En adelante, el alcohol polivinílico se abrevia simplemente como PVA.

20 Sin embargo, debido a que el agente adhesivo que utiliza la composición dispersable en agua anterior como compuesto base tiene forma de dispersión acuosa, aparecen problemas referentes al espesamiento, congelación y gelificación en lugares de mucho frío en invierno, implicando medidas especiales tales como el control de la temperatura para su transporte y almacenamiento. Para la evacuación de los depósitos, tales como contenedores y barriles metálicos, para las composiciones acuosas no se puede ignorar el coste de su recogida, ya que la tendencia es a una adecuada evacuación de los residuos en el contexto de los recientes problemas ambientales.

25 Por tanto, se requieren agentes adhesivos y agentes de revestimiento de alto rendimiento compuestos principalmente por una composición en polvo en referencia a su fácil transporte y almacenamiento y que permitan emplear contenedores, tales como bolsas de papel y bolsas envasadoras flexibles, para su fácil deshecho. Hasta ahora, como composición de tipo en polvo adecuada a tales requisitos, se ha propuesto una composición de tipo en polvo obtenida mediante mezcla de un polvo inorgánico o orgánico según una proporción predeterminada con PVA en polvo y una composición de tipo en polvo obtenida mediante mezcla de aditivos en polvo, tales como una emulsión en polvo de tipo reemulsionada (Documento de Patente 1).

Documento de Patente 1: JP Hei-11-80484-A

35 Sin embargo, cuando esta composición de tipo en polvo se redisuelve (redispersa) en agua en el lugar donde se utiliza, se ve forzada a disolverse (dispersarse) de forma incompleta debido a la cristalinidad y a la formación de trozos insolubles (no dispersables) de PVA en polvo, señalándose que los trozos insolubles (no dispersables) inhiben la fluidez, la adhesividad y la cohesión de los agentes adhesivos y de los agentes de revestimiento.

40 Por otra parte, es conocido un polvo mixto compuesto de una resina sintética en polvo obtenida mediante adición de un polímero basado en PVA a una emulsión acuosa obtenida a partir de un dispersante y un dispersoide y posterior secado de la mezcla y del polvo inorgánico, describiéndose que el polvo mixto es excelente en cuanto a su redispersabilidad, resistencia al agua, propiedad filmógena cuando se redispersa y en estabilidad cuando se deja reposar a bajas temperaturas (Documento de Patente 2).

Documento de Patente 2: JP 2004-131719-A

Descripción de la invención

45 Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, actualmente se exige que una composición adhesiva se transporte y almacene fácilmente y que presente además un excelente rendimiento en cuanto a su redispersabilidad en agua y adhesividad. Por tanto, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición adhesiva que se transporta y almacena fácilmente, que es notablemente excelente en su redispersabilidad en agua en el lugar donde se utiliza y que presenta un alto rendimiento como agente adhesivo o agente de revestimiento.

Medios para resolver el problema

Para alcanzar el objetivo anterior, el presente inventor, mediante una profunda investigación centrada en una composición adhesiva compuesta por una resina sintética en polvo obtenida mediante secado de una emulsión acuosa

(EM) que contiene un polímero de alcohol polivinílico (PVA-1) como dispersante y un polímero con al menos una unidad monomérica seleccionada de entre monómeros etilénicamente insaturados y monómeros de dieno como dispersoide, un polvo inorgánico y un compuesto de isocianato polivalente, ha descubierto que se puede alcanzar el objetivo mencionado anteriormente por medio de una composición en la que (A)/(B) satisface un rango particular, y que se completa en la presente invención.

Esto es, la presente invención se refiere a la composición adhesiva compuesta por la resina sintética en polvo obtenida mediante secado de la emulsión acuosa (EM) que contiene el polímero de alcohol polivinílico (PVA-1) como dispersante y el polímero que tiene al menos una unidad monomérica seleccionada de entre monómeros etilénicamente insaturados y monómeros de dieno como dispersoide, el polvo inorgánico y el compuesto de isocianato polivalente, y caracterizada porque (A)/(B) es 100/50 a 100/250.

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar la composición adhesiva que se transporta y almacena fácilmente, que es notablemente excelente en cuanto a su redispersabilidad en agua en el lugar donde se utiliza y muestra alto rendimiento como agente adhesivo o agente revestimiento.

Mejores formas de realización de la invención

La composición adhesiva de la presente invención se puede obtener mediante la producción de una emulsión acuosa a partir del dispersante y del dispersoide, mezcla de una resina sintética en polvo obtenida por medio de secado de la emulsión y un polvo inorgánico y además combinación de un compuesto de isocianato polivalente. Se describirá en primer lugar el polímero basado en PVA (PVA-1), que es el dispersante.

El polímero basado en PVA (PVA-1), que es el dispersante para obtener la emulsión acuosa (EM), se puede obtener mediante saponificación de un polímero basado en un vinil éster obtenido por polimerización de un monómero basado en vinilo compuesto principalmente por un monómero basado en un vinil éster por métodos conocidos convencional y públicamente utilizando métodos estándar. Se puede utilizar cualquier monómero de vinil éster que sea polimerizable por radicales, por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo y pivalato de vinilo. Entre ellos, es preferente el acetato de vinilo.

El grado de polimerización medio en viscosidad (en adelante denominado grado de polimerización) y el grado de saponificación del polímero basado en PVA (PVA-1) no están particularmente limitados, siempre que no inhiban el objeto de la presente invención. En general, el grado de polimerización es de 100 a 8.000 y el grado de saponificación es del 40 al 99,9 mol%. El polímero basado en PVA (PVA-1) se puede modificar de varias formas en un rango donde no se inhiba el objeto de la presente invención. Preferentemente, como polímero basado en PVA (PVA-1), se emplea un PVA no modificado con un grado de polimerización de 200 a 2.000 y un grado de saponificación del 80 al 96 mol%, un polímero basado en PVA que tiene un grupo carboxilo, un polímero basado en PVA que tiene un 10 mol% o menos de una unidad monomérica derivada de una α -olefina de 2 a 4 átomos de carbono, un polímero basado en PVA que tiene un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula o un polímero basado en PVA que tiene un grupo mercapto terminal, en términos de rendimiento, tal como redispersabilidad y adhesividad en agua. Éstos se utilizan típicamente solos, pero se pueden utilizar en combinación de dos o más.

A continuación, se describirá de forma más detallada, como polímero basado en PVA (PVA-1), 1) el caso de utilizar un PVA no modificado, 2) el caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene un grupo carboxilo, 3) el caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene un 10 mol% o menos de una unidad monomérica derivada de una α -olefina de 2 a 4 átomos de carbono, 4) el caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene el 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula, y 5) el caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene un grupo mercapto terminal.

1) En caso de utilizar un PVA no modificado como polímero basado en PVA (PVA-1), cuando el grado de polimerización es demasiado pequeño con frecuencia se reduce la resistencia mecánica cuando la composición adhesiva se utiliza como agente adhesivo o de revestimiento, y cuando es demasiado grande, el polímero se suele adherir al secador cuando se transforma en polvo mediante secado. Por tanto, el grado de polimerización preferentemente es de 200 a 2.000. El grado de saponificación es preferentemente del 80 al 96 mol%. Cuando se trabaja fuera de este rango, la estabilidad de la emulsión acuosa y la redispersabilidad en agua de la composición en polvo se pueden reducir. El grado de polimerización y el grado de saponificación oscilan en particular entre 300 y 1.800 y entre el 85 y el 95 mol% respectivamente.

2) En el caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene un grupo carboxilo como polímero basado en PVA (PVA-1), el polímero basado en PVA se puede obtener mediante diversos métodos y, generalmente, se obtiene mediante copolimerización de un compuesto que contiene el grupo carboxilo, tal como ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico o anhídrido itacónico, o ésteres de los mismos, con un vinil éster, tal como acetato de vinilo, mediante métodos conocidos convencional y públicamente y por saponificación del copolímero. La cantidad del grupo carboxilo modificado, el grado de polimerización y el grado de saponificación no están particularmente limitados, siempre que no perjudique el efecto de la presente invención. Considerando el equilibrio de las propiedades físicas, por ejemplo la estabilidad de la emulsión acuosa, la redispersabilidad en agua de la composición en polvo y la adhesividad a

alto nivel, es conveniente que la cantidad de grupo carboxilo modificado sea del 3 mol% o menos, que el grado de polimerización se encuentre entre 200 y 2.000 y que el grado de saponificación se sitúe entre el 70 y el 99 mol%.

3) En el caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene el 10 mol% o menos de la unidad monomérica derivada de α -olefina de 2 a 4 átomos de carbono como polímero basado en PVA (PVA-1), el polímero basado en PVA se puede obtener mediante copolimerización de etileno, propileno, 1-buteno o isobuteno con un vinil éster tal como acetato de vinilo mediante métodos conocidos convencional y públicamente y saponificación del copolímero. Como α -olefina es preferente el etileno en términos de mostrar el efecto. La cantidad de unidad monomérica modificada derivada de α -olefina es, en particular, del 8 mol% o menos, ya que cuando la cantidad es demasiado grande, la estabilidad de la emulsión acuosa y la redispersabilidad en agua de la composición en polvo pueden verse reducidas. El grado de polimerización y el grado de saponificación varían dependiendo de la cantidad de α -olefina modificada, siendo preferentemente de 200 a 2.000 y del 85 al 95 mol% respectivamente, en referencia a propiedades físicas tales como la estabilidad de la emulsión acuosa, redispersabilidad en agua de la composición en polvo y adhesión.

4) En el caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene el 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula como polímero basado en PVA (PVA-1), el método para producir el polímero basado en PVA no está particularmente limitado y se pueden utilizar métodos públicamente conocidos. Por ejemplo, el método de copolimerizar carbonato de vinileno con un vinil éster tal como acetato de vinilo para obtener la cantidad mencionada anteriormente de enlace 1,2-glicol y saponificación, pudiéndose incluir el método de polimerizar el vinil éster a una temperatura tal como de 75 a 200°C, que es más alta que la temperatura normal de polimerización, bajo presión, y saponificación. En este último método, la temperatura de polimerización es preferentemente de 95 a 190°C y en especial de 100 a 180°C. Como condición de presurización, es importante seleccionar una presión a la cual la temperatura en el sistema de polimerización sea igual o inferior al punto de ebullición, siendo preferente una presión de 0,2 MPa o superior, especialmente de 0,3 MPa o superior. El límite superior de la presión es preferentemente de 5 MPa o menos y especialmente de 3 MPa o menos.

Cuando la cantidad de enlace 1,2-glicol es mayor, el efecto de la presente invención se expresa de forma más notable en términos de estabilidad de la emulsión acuosa y redispersabilidad en agua de la composición en polvo. Por tanto, la cantidad de enlace 1,2-glicol es preferentemente del 1,7 mol% o superior y especialmente del 1,9 mol% o superior. Un grado de polimerización y un grado de saponificación adecuados son preferentemente de 200 a 2.000 y del 80 al 99 mol% respectivamente en términos de las propiedades físicas, por ejemplo estabilidad de la emulsión acuosa, redispersabilidad en agua de la composición en polvo y adhesión.

5) En caso de utilizar un polímero basado en PVA que tiene un grupo mercapto terminal como polímero basado en PVA (PVA-1), el método para producir el polímero basado en PVA no está particularmente limitado. Por ejemplo, el polímero basado en PVA se puede producir mediante polimerización de un vinil éster tal como acetato de vinilo en presencia de ácido tioacético y su saponificación por métodos estándar. El grado de polimerización y el grado de saponificación varían dependiendo del contenido en grupo mercapto, siendo preferentemente de 200 a 1.700 y del 85 al 96 mol% respectivamente, en términos de las propiedades físicas, por ejemplo estabilidad de la emulsión acuosa, redispersabilidad en agua de la composición en polvo y adhesión.

En el polímero basado en PVA (PVA-1), se puede copolimerizar un monómero copolimerizable como tercer componente en una cantidad que no perjudique el rendimiento de la presente invención. El monómero copolimerizable puede incluir, por ejemplo, olefinas, tales como etileno, propileno, 1-buteno e isobuteno, ácido acrílico, ésteres acrilato tales como acrilato de metilo, de etilo, de n-propilo, de i-propilo, de n-butilo, de t-butilo, de 2-etilhexilo, de dodecilo y acrilato de octadecilo, ácido metacrílico, ésteres metacrilato tales como metacrilato de metilo, de etilo, de n-propilo, de i-propilo, de n-butilo, de t-butilo, de 2-etilhexilo, de dodecilo y metacrilato de octadecilo, vinil éteres tales como metil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, n-butil vinil éter, i-butil vinil éter, t-butil vinil éter, dodecil vinil éter y estearil vinil éter, nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, vinilos halogenados tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno, compuestos alilo tales como acetato de alilo y cloruro de alilo, compuestos que contienen un grupo carboxilo tales como ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico y anhídrido itacónico y ésteres de los mismos, compuestos que contienen grupos sulfonato tales como sulfonato de etileno, sulfonato de alilo, sulfonato de metalilo y sulfonato de 2-acrilamida-2-metilpropano, compuestos vinil-silano tales como viniltrimetoxisilano, acetato de isopropenilo, cloruro de 3-acrilamidapropiltrimetilamonio y cloruro de 3-metacrilamidapropiltrimetilamonio. Se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más, preferentemente se emplean al 5 mol% o menos.

Posteriormente, se describirá el dispersoide para obtener la emulsión acuosa (EM). Como dispersoide se utiliza un polímero que tiene al menos una unidad monomérica seleccionada del grupo consistente en monómeros etilénicamente insaturados y monómeros de dieno. La emulsión acuosa (EM) de la presente invención se obtiene utilizando el polímero de alcohol polivinílico (PVA-1) como dispersante y polimerizando en emulsión uno o varios monómeros seleccionados de los monómeros etilénicamente insaturados y monómeros de dieno anteriores.

El monómero etilénicamente insaturado puede incluir olefinas tales como etileno, propileno e isobuteno, olefinas halogenadas tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno, vinil ésteres tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y pivalato de vinilo, ácido acrílico, ésteres acrilato tales como acrilato de metilo, de etil, de n-propilo, de i-propilo, de n-butilo, de i-butilo, de t-butilo, de 2-etilhexilo, de dodecilo y acrilato de octadecilo, ácido metacrílico, ésteres metacrilato tales como metacrilato de metilo, de etilo, de n-propilo, de i-propilo, de n-butilo, de i-butilo, de t-butilo, de 2-etilhexilo, de dodecilo y metacrilato de octadecilo, nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, compuestos alilo tales como acetato de alilo y cloruro de alilo, monómeros basados en estireno tales como estireno, *m*-metilestireno, *p*-metilestireno, sulfonatos y sales sódicas o potásicas de los mismos, cloruro de trimetil-(3-acrilamida-3-dimetilpropil)-amonio, cloruro de 3-acrilamida-propiltrimetil-amonio, cloruro de 3-metacrilamida-propiltrimetil-amonio, sal amónica cuaternaria de N-(3-aliloxi-2-hidroxi-2-propil)dimetilamina, sal amónica cuaternaria de N-(4-aliloxi-3-hidroxi-3-butil)diethylamina, otros derivados de acrilamida y metacrilamida tales como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, diacetilacrilamida, metacrilamida, N-metilmetacrilamida y N-etilmetacrilamida, cloruro de hidroxipropiltrimetil-amonio de ácido metacrílico, cloruro de hidroxipropiltrimetil-amonio de ácido acrílico y N-vinilpirrolidona. El monómero de dieno puede incluir butadieno, isopreno y cloropreno. Estos monómeros se utilizan solos o en combinación de dos o más.

La emulsión acuosa (EM) se puede obtener mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero seleccionado del grupo consistente en los monómeros etilénicamente insaturados y monómeros de dieno mencionados anteriormente, en presencia del polímero basado en PVA (PVA-1), que es el dispersante. Como iniciador de polimerización, cuando se realiza la polimerización en emulsión, el iniciador de polimerización utilizado típicamente para la polimerización en emulsión, es decir un iniciador soluble en agua tal como persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y t-butilhidroperóxido, y un iniciador soluble en aceite tal como azobisisobutironitrilo y peróxido de benzoilo, se utilizan solos o en un sistema redox que combina varios agentes reductores. El método para su utilización no está particularmente limitado, pudiéndose emplear un método donde se añaden todos de una sola vez en una fase temprana así como aquel donde se añaden en continuo al sistema de polimerización.

La cantidad de polímero basado en PVA (PVA-1) a utilizar no está particularmente limitada. Cuando la cantidad es demasiado pequeña, la estabilidad de polimerización de la emulsión se reduce y, cuando es demasiado grande, a veces surgen problemas, por ejemplo la eliminación del calor de reacción debido al aumento de la viscosidad del sistema de polimerización y la adherencia cuando la composición en polvo de la presente invención se obtiene mediante secado. Por tanto, la cantidad de polímero basado en PVA a utilizar es de 2 a 30 partes en peso, preferentemente de 3 a 15 partes en peso y especialmente de 3 a 10 partes en peso con relación a 100 partes en peso del monómero que compone la emulsión (EM).

El método que consiste en añadir el polímero basado en PVA (PVA-1) no está particularmente limitado. Se emplea tanto el método de añadir todo de una sola vez en una fase temprana como el método de añadir parte del polímero basado en PVA en la fase temprana y luego añadirlo en continuo al sistema de polimerización. Con el polímero de alcohol vinílico se pueden combinar agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfólicos convencionales y públicamente conocidos, así como polímeros solubles en agua tales como hidroxietilcelulosa.

El monómero mencionado anteriormente, que experimenta la polimerización en emulsión para convertirse en dispersoide, puede añadirse al sistema de polimerización de una sola vez en la fase temprana o añadirse parte del monómero en la fase temprana y luego adicionar la parte restante en forma continua durante la polimerización. Aquellos que se obtienen mediante emulsión previa del monómero, del agua y del dispersante se pueden añadir también en forma continua al sistema de polimerización.

La emulsión acuosa (EM) de la presente invención es preferentemente aquella obtenida mediante polimerización en emulsión de monómeros que contienen un monómero con un grupo hidroxilo primario. Monómero que tienen dicho grupo hidroxilo primario incluyen, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, éster acrilato de caprolactona modificado, éster metacrilato de caprolactona modificado, una unidad monomérica derivatizada de N-alquilolamidas (N-metilolacrilamida, N-etanolacrilamida, N-propanolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-etanolmetacrilamida, N-metanolmaleamida) de un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado de 3 a 10 átomos de carbono. Además, cuando se utiliza una unidad monomérica etilénicamente insaturada con un grupo hidroxilo primario, por ejemplo una unidad monomérica derivatizada de alcohol alílico, es posible introducir el grupo hidroxilo primario reticulado eficazmente con un compuesto de isocianato polivalente, descrito más adelante, en la emulsión acuosa. Esto es preferente debido a que el rendimiento, por ejemplo de la adhesión, se ve mejorado notablemente. Preferentemente se emplea al 5% en peso o menos con respecto a los monómeros totales.

Se puede añadir también un agente de transferencia de cadena cuando se produce la emulsión acuosa (EM). El agente de transferencia de cadena no está particularmente limitado, siempre que tenga lugar una transferencia de cadena. Un compuesto que tiene el grupo mercapto es preferible en términos de eficacia de la transferencia de cadena. Compuestos que tienen el grupo mercapto incluyen alquilmercaptanos tales como n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano y t-dodecilmercaptano, 2-mercaptoetanol y ácido 3-mercaptopropiónico. Cuando la cantidad de agente de transferencia de cadena es demasiado grande, se reduce la estabilidad de polimerización de la emulsión acuosa, además el peso molecular del polímero que forma el dispersoide se reduce notablemente y propiedades físicas, tales como la adhesión, de la presente invención se pueden ver reducidas. Por tanto, la cantidad de agente de

transferencia de cadena es preferentemente de 5 partes en peso o menos con relación a 100 partes en peso del monómero.

5 La composición adhesiva de la presente invención se compone de una resina sintética en polvo (A) obtenida mediante secado de la emulsión acuosa (EM) obtenida tal como se ha mencionado anteriormente, un polvo inorgánico (B) y un compuesto de isocianato. Como resina sintética en polvo, preferentemente se utiliza, en términos de redispersabilidad en agua, una resina sintética en polvo obtenida mediante el secado de la composición en la que el polímero basado en PVA (PVA-2) ha sido combinado con la emulsión acuosa (EM). El polímero basado en PVA (PVA-2) se obtiene mediante saponificación de un polímero basado en vinil éster obtenido mediante polimerización del monómero basado en vinilo compuesto principalmente del monómero de vinil éster por métodos conocidos convencionales estándar, como es el caso con el polímero basado en PVA (PVA-1). Es preferible, en términos de lo que se ha mencionado anteriormente, que la cantidad de polímero basado en PVA (PVA-2) sea de 1 a 25 partes en peso con relación a 100 partes en peso del contenido en sólidos de la emulsión acuosa (EM).

15 Como monómeros de vinil éster se pueden utilizar aquellos que son polimerizables por radicales, como ejemplos se pueden incluir formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo y pivalato de vinilo. Entre ellos, es preferente el acetato de vinilo.

20 El grado de polimerización y el grado de saponificación del polímero basado en PVA (PVA-2) no están particularmente limitados, al igual que con el polímero basado en PVA (PVA-1) descrito, siempre que no perjudique al objeto de la presente invención, siendo en general el grado de polimerización y el grado de saponificación de 100 a 8.000 y del 40 al 99,9 mol% respectivamente. Se pueden llevar a cabo diversas modificaciones en el rango siempre que no perjudiquen el objeto de la presente invención. Como polímeros basados en PVA (PVA-2), son preferentes un alcohol de polivinilo no modificado con un grado de polimerización de 200 a 2.000 y un grado de saponificación del 80 al 96 mol%, un polímero de alcohol de polivinilo que tiene un grupo carboxilo, un polímero basado en PVA que tiene el 10 mol% o menos de unidades monoméricas derivadas de α -olefinas de 2 a 4 átomos de carbono y un polímero basado en PVA que tiene un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula, en términos de rendimiento, tal como 25 redispersabilidad en agua de la composición en polvo y adhesión. Éstos se utilizan típicamente solos, pero se pueden utilizar en combinación de dos o más.

30 El polímero basado en PVA (PVA-2) incluye un PVA no modificado que tiene un grado de polimerización de 200 a 2.000 y un grado de saponificación del 80 al 96 mol%, un polímero basado en PVA que tiene un grupo carboxilo, un polímero basado en PVA que tiene un 10 mol% o menos de unidades monoméricas derivadas de una α -olefina de 2 a 4 átomos de carbono y un polímero basado en PVA que tiene un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula. Son los mismos que los que se describen para el polímero basado en PVA (PVA-1). Por tanto, se omite una descripción detallada.

35 La composición adhesiva de la presente invención se compone de la resina sintética en polvo (A) obtenida mediante secado de la composición obtenida preferentemente mediante combinación del polímero basado en PVA (PVA-2) con la emulsión acuosa (EM), el polvo inorgánico (B) y el compuesto de isocianato polivalente, y es necesario que la proporción entre la resina sintética en polvo (A) y el polvo inorgánico (B) [(A)/(B)] sea de 100/50 a 100/250. Cuando la proporción de polvo inorgánico (B) con respecto a la resina sintética en polvo (A) es demasiado grande, la dispersabilidad del polvo inorgánico en agua empeora, las capas de agente adhesivo se endurecen y se vuelven frágiles. Por tanto, es problemático en términos de fuerza adhesiva. Cuando la proporción de polvo inorgánico (B) con respecto a la resina sintética en polvo (A) es demasiado pequeña, los efectos de prevención por bloqueo de la resina sintética en polvo (A) y de mejora de la resistencia mecánica de la capa de agente adhesivo se vuelven insuficientes. De esta forma, la composición adhesiva de la presente invención se compone de la combinación de la resina sintética en polvo (A) obtenida mediante secado de la composición obtenida preferentemente por medio de la combinación del polímero basado en PVA (PVA-2) con la emulsión acuosa (EM), el polvo inorgánico (B) y el compuesto de isocianato 40 polivalente, y la característica más importante es que su redispersabilidad en agua, la prevención por bloqueo y la resistencia de la capa de agente adhesivo pueden obtenerse a altos niveles cuando además la proporción entre el polvo inorgánico (B) y la resina sintética en polvo (A) es relativamente alta.

45 Se pueden añadir diversos aditivos a la composición compuesta principalmente de la emulsión acuosa (EM) y el polímero basado en PVA (PVA-2) en un rango en que no se perjudique su rendimiento. Los aditivos incluyen hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, derivados de almidón, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno y además polímeros solubles en agua, tales como resinas alquida solubles en agua, resinas fenólicas solubles en agua, resinas ureicas solubles en agua, resinas melamínicas solubles en agua, resinas de naftalensulfonato solubles en agua, resinas amínicas solubles en agua, resinas poliamídicas solubles en agua, resinas acrílicas solubles en agua, resinas de ácido policarboxílico solubles en agua, resinas de poliéster solubles en agua, resinas de poliuretano solubles en agua, resinas de poliol solubles en agua y resinas epoxídicas solubles en agua, agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos conocidos convencional y públicamente, diversos antiespumantes, conservantes, y polvos inorgánicos de sílice y carbonato de calcio.

60 La resina sintética en polvo (A) se obtiene mediante secado de la composición compuesta principalmente de la emulsión acuosa (EM) y del polímero basado en PVA (PVA-2). Para obtener esta composición, el método de preparación mediante la adición de la solución acuosa del polímero basado en PVA (PVA-2) a la emulsión (EM) y su mezcla es

adecuado, pero se puede emplear el método de adición de polvo, copos o gránulos del polímero basado en PVA (PVA-2) a la emulsión (EM). Cuando se produce la emulsión (EM) mediante polimerización en emulsión, se puede añadir de una sola vez todo el polímero basado en PVA (PVA-2) o se puede añadir el polímero basado en PVA (PVA-2) en forma continua más tarde, a la mitad de la polimerización en emulsión.

- 5 En la presente invención, como polímero basado en PVA (PVA-1) y/o polímero basado en PVA (PVA-2), la utilización del polímero basado en PVA que tiene un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula es preferente, debido a que se muestra notablemente el efecto. Es especialmente preferente utilizar un polímero basado en PVA que tenga un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula junto con los polímeros basados en PVA (PVA-1) y (PVA-2).

- 10 En cuanto al método de obtención de la resina sintética en polvo (A) mediante secado de la composición compuesta principalmente de la emulsión acuosa (EM) y del polímero basado en PVA (PVA-2), es preferente el secado por aspersion. Como secado por aspersion se puede utilizar un secado por aspersion habitual para secar mediante aspersion un fluido. Dependiendo del modo de aspersion, se dispone de modos de disco, de tobera y de onda de impulsión, pudiéndose emplear cualquiera de estos modos. Como fuente de calor para el secado se utiliza aire caliente y vapor de agua caliente. Se puede seleccionar aproximadamente la condición de secado dependiendo del tamaño y del tipo de secador por aspersion, de la concentración, de la viscosidad y del caudal de la composición a secarse. Una temperatura de secado adecuada es de 100 a 150°C, siendo deseable establecer otras condiciones de secado para obtener un polvo suficientemente seco en este rango de temperaturas de secado. El diámetro medio de partícula de la resina sintética en polvo (A) se ajusta típicamente en 10 a 150µm debido a las diversas condiciones mencionadas anteriormente.

- 20 El polvo inorgánico (B) no está particularmente limitado, siempre que no perjudique al rendimiento de la presente invención, pudiéndose emplear, por ejemplo, carbonato de calcio, carbonato de calcio y magnesio, arcilla, anhídrido silícico, silicato de aluminio, carbón blanco, talco y blanco de alúmina. Entre ellos, es especialmente preferente el carbonato de calcio en términos de eficacia y rendimiento económico. El polvo inorgánico cumple las funciones de prevención por bloqueo entre las partículas de polvo y la potenciación de la redispersabilidad en agua de la resina sintética en polvo (A), la potenciación de la resistencia mecánica de la capa de agente adhesivo y de la capa de agente de revestimiento del agente adhesivo y del agente de revestimiento de la presente invención. En este sentido, preferentemente el diámetro medio de las partículas de polvo inorgánico es de 0,1 a 100 µm.

- 25 Dicho polvo inorgánico se puede añadir a la resina sintética en polvo después del secado (por aspersion) y mezclarse uniformemente, pero se pueden secar y mezclar simultáneamente, secando la composición compuesta principalmente de la emulsión acuosa (EM) y el polímero basado en PVA (PVA-2) en presencia del polvo inorgánico.

- 30 Se pueden añadir diversos aditivos al polvo mixto resultante (C) en un rango que no perjudique al rendimiento. Dichos aditivos incluyen polvos de resinas termoendurecibles tales como resinas ureicas, resinas melamínicas y resinas fenólicas, almidones tales como harina de trigo, harina de maíz y harina de arroz, fibras tales como polvo de madera, polvo de cáscara de nuez y polvo de cáscara de coco, polvos orgánicos de proteínas tales como polvo de soja, polvo de caseína y harina de sangre, antiespumantes en polvo, conservantes, repelentes de insectos y agentes colorantes.

- 35 El compuesto de isocianato polivalente combinado con la resina sintética en polvo (A) y el polvo inorgánico (B) tiene dos o más grupos isocianato en su molécula e incluye, por ejemplo, diisocianato de trileno (TDI), TDI hidrogenado, aducto de trimetilolpropano-TDI (por ejemplo, bajo el nombre comercial Desmodur L suministrado por Bayer), triisocianato de trifenilmetano, isocianato de metilen-bisdifenilo (MDI), MDI hidrogenado, MDI polimerizado, diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano y diisocianato de isoforona. Además, se puede utilizar un prepolímero en el que un grupo terminal previamente polimerizado con poliisocianato en exceso tiene los grupos isocianato en polioli. Estos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más.

- 40 Entre ellos, es preferente el MDI polimerizado (también denominado MDI polimérico o PMDI) en términos de rendimiento económico. Como compuesto de isocianato polivalente también es posible utilizar aquellos de tipo de dispersión en agua elaborados mediante modificación iónica o adición de un agente tensioactivo en un rango que no perjudique al rendimiento, por ejemplo aquellos en los que se ha combinado con un plastificante tal como ftalato de dibutilo o un disolvente.

- 45 La composición adhesiva de la presente invención se compone de la resina sintética en polvo (A), del polvo inorgánico (B) y del compuesto de isocianato polivalente. Es preferible en términos de manipulación y fácil preparación, así como manejo en el lugar de trabajo, que el polvo mixto (C) se prepare previamente a partir de la resina sintética en polvo (A) y del polvo inorgánico (B) y se combine el compuesto de isocianato polivalente con el polvo mixto (C). La proporción entre el polvo mixto (C) y el compuesto de isocianato polivalente que se debe combinar se puede seleccionar adecuadamente dependiendo de varias circunstancias. Sin embargo, cuando la cantidad de compuesto de isocianato polivalente es demasiado pequeña, propiedades físicas como la adhesividad resistente al agua a veces no se muestra de forma suficiente y, cuando es demasiado grande, se incrementa el coste y la manipulación tiende también a empeorar. Por tanto, la cantidad de compuesto de isocianato polivalente es preferentemente de 3 a 100 partes en peso y en particular de 5 a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polvo mixto (C) en términos de contenido en sólidos.

La composición adhesiva de la presente invención se utiliza en diversos métodos dependiendo de la circunstancia y de los adherendos. Por ejemplo, se proporciona un uso en el que el polvo mixto (C) se mezcla con trozos de madera para elaborar previamente los trozos de madera a los que se ha unido el polvo mixto con una pequeña cantidad de agua y posteriormente se mezcla además el compuesto de isocianato polivalente y se comprime para producir un producto moldeado al que se han adherido los trozos de madera. Sin embargo, es especialmente eficaz y preferente un método donde el compuesto de isocianato polivalente se mezcla con un agua donde se ha redispersado el polvo mixto (C) para su uso como agente adhesivo o de revestimiento.

El compuesto adhesivo de la presente invención se utiliza para la adherencia o revestimiento de diversos adherendos, siendo adecuado en particular para la adherir o revestir maderas. La cantidad de composición adhesiva a aplicar es preferentemente de 20 a 300 g/m² y en particular de 30 a 200 g/m² en términos de contenido en sólidos. Un método de aplicación incluye el revestimiento con brocha y a rodillo. El secado después de la aplicación puede llevarse a cabo a temperatura ambiente hasta 200°C con calentamiento, presentando un rendimiento suficiente incluso con secado a temperatura ambiente. El tiempo de secado después de la aplicación es preferentemente de alrededor de 30 minutos a 5 horas. Cuando la composición adhesiva de la presente invención se utiliza como agente adhesivo, preferentemente se seca en un estado de unión por apriete. La presión sobre la unión por apriete se selecciona en el rango de 5 a 20 kg/cm². Cuando el adherendo es madera dura, es preferible que la presión sobre la unión por apriete sea más alta, mientras que cuando es madera blanda, es preferible una presión alta que no rompa la madera.

Los usos específicos pretendidos de la composición adhesiva de la presente invención como agente adhesivo y agente de revestimiento no están limitados, empleándose la composición adhesiva como agente adhesivo para productos de madera tales como madera lamelar, tableros contrachapados y muebles de casa, agentes adhesivos para madera y diferentes materiales, por ejemplo madera/plástico y madera/metal, y agentes de revestimiento de imprimación para paneles de hormigón. A continuación, se describe la presente invención de forma más específica con referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos, no limitándose la presente invención a los mismos. En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, "parte" y "%" se refieren a en peso, salvo que se indique de otro modo.

25 Ejemplo de Producción 1 de la emulsión acuosa

En un autoclave resistente a la presión provisto de entrada de nitrógeno y termómetro, se colocaron 80 partes de una solución acuosa de un 5% de PVA (a) (PVA no modificado con un grado de polimerización de 800 y un grado de saponificación del 88 mol%, cantidad de enlace 1,2-glicol: 1,6 mol%), y se añadieron después 0,5 partes de acetato de sodio. Luego se añadieron 80 partes de acetato de vinilo y se subió la temperatura a 60°C para realizar la sustitución con nitrógeno. Posteriormente, se añadió etileno a una presión de hasta 45 kg/cm² (presión manométrica) y se añadieron 5 partes de una solución acuosa de tartrato de sodio al 5%. Entonces se añadió en forma continua una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 0,4% para iniciar la polimerización. Después de 3 horas, la concentración de acetato de vinilo llegó al 0,9% y la polimerización finalizó, produciendo una emulsión copolimérica de etileno-acetato de vinilo con una concentración de contenido en sólidos del 55,0% y una viscosidad de 2.000 mPa·s (contenido en etileno: 20% en peso, EM-1).

Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto

Se obtuvo una mezcla mezclando la emulsión (EM-1) producida en el Ejemplo de Producción 1 con una solución acuosa de un 15% de PVA (b) (PVA no modificado con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88 mol%, cantidad de enlace 1,2-glicol: 1,6 mol%) para que la proporción en peso del contenido en sólidos fuera de 100/10 y se pulverizó y secó en aire caliente a 140°C utilizando un secador por aspersion (de tipo L-8, suministrado por Ohkawara Kakohki Co., Ltd.) para producir una resina sintética en polvo que tenía un diámetro medio de partícula de 25 µm. Luego, se añadieron 150 partes en peso de carbonato de calcio pesa do (diámetro medio de partícula: 3,4 µm, suministrado por Maruo Calcium Co., Ltd.) a 100 partes en peso de la resina sintética en polvo, mezclándose minuciosamente para producir un polvo mixto.

45 **Ejemplo 1**

100 partes en peso de agua de intercambio iónico se añadieron a 100 partes en peso del polvo mixto obtenido en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y la mezcla se agitó para su redispersión mediante un agitador. La redispersabilidad de la composición en polvo se determinó mediante los siguientes criterios. Asimismo, se añadieron a la misma 30 partes (15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polvo mixto) de MDI polimérico (MR-200 suministrado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.) y se mezclaron con 200 partes en peso de la composición redispersada en polvo para preparar un agente adhesivo, realizándose una prueba tal como se muestra a continuación. Las proporciones de la composición adhesiva se muestran en la Tabla 1 y los resultados de la prueba figuran en la Tabla 2.

Redispersabilidad del polvo mixto

55 Se observó la condición cuando se añadió el agua de intercambio iónico al polvo mixto, el cual se redispersó, y se evaluó la redispersabilidad según los siguientes criterios:

O: claramente disperso y no se observa visualmente ningún agregado;

Δ: disperso, pero se observan visualmente agregados (materias no dispersas); y

X: no disperso.

Rendimiento como agente adhesivo (o agente de revestimiento)

5 Cuando se añadió una cantidad específica del compuesto de isocianato y se mezcló con el polvo mixto redisperso para preparar el agente adhesivo, se evaluaron los cambios en la viscosidad, la propiedad de formación de espuma y la fuerza adhesiva de la madera de acuerdo con lo siguiente.

Cambio en la viscosidad: Se midió a 20°C mediante un viscosímetro de tipo B la ampliación del aumento de la viscosidad (en base a la viscosidad inmediatamente después de mezclar el compuesto de isocianato) inmediatamente después de 30 minutos y 60 minutos después de haber mezclado el compuesto de isocianato

10 Ampliación del aumento de viscosidad = (Viscosidad después de x minutos) / (Viscosidad inmediatamente después de haber mezclado el compuesto de isocianato)

Propiedad de formación de espuma: El agente adhesivo inmediatamente después de haberse mezclado el compuesto de isocianato se colocó en un cilindro graduado y se midió la proporción de aumento de volumen después de 30 y 60 minutos para calcular la ampliación de la formación de espuma a 20°C.

15 Ampliación de la formación de espuma = (Volumen después de x minutos) / (Volumen inmediatamente después de haber mezclado el compuesto de isocianato)

Fuerza adhesiva de la madera: [Condición de adherencia]

Adherendo: Abedul/ Contenido en agua del abedul (corte radial): 8%

Cantidad aplicada: 250 g/m² (aplicado en ambos lados)

20 Tiempo de deposición: un minuto

Condición de unión por apriete: 20°C, 24 horas, presión de 10 kg/cm²

[Condición de la medición]: Se midió la resistencia de la adherencia por cizalladura de compresión mediante JIS K-6852.

Resistencia en estado normal: Se midió la resistencia directamente después de obtenerse a 20°C durante 7 días.

25 Ebullición repetida: Después de salir a 20°C durante 7 días, se sumergió un trozo de prueba en agua hervida durante 4 horas, posteriormente se secó en aire a 60°C durante 20 horas, después se sumergió en agua hervida durante 4 horas, luego se sumergió en agua a temperatura ambiente hasta que se enfriara, y el trozo húmedo se sometió a la prueba.

Ejemplo Comparativo 1

30 Se realizó la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se elaboró una composición en polvo sin añadir nada de carbonato de calcio pesado en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2

Se realizó la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se elaboró una composición en polvo utilizando 400 partes en peso de carbonato de calcio pesado en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

35 **Ejemplo Comparativo 3**

Se realizó la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que no se utilizó MDI polimérico en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 4

40 Se elaboró una composición en polvo de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo los que se obtuvieron mediante la mezcla de la emulsión acuosa (EM-1) y un 15% de PVA (b) (PVA no modificado con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88 mol%, cantidad de enlace 1,2-glicol: 1,6 mol%) para que la proporción en peso del contenido en sólidos fuese de 100/30, que se utilizaron en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

45

Ejemplo 2

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que no se empleó el 15% de PVA (b) (PVA no modificado con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88 mol%, cantidad de enlace 1,2-glicol: 1,6 mol%) en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 3

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se empleó el PVA (c) (PVA no modificado con un grado de polimerización de 800 y un grado de saponificación del 88 mol%, cantidad de enlace 1,2-glicol: 2,2 mol%) en lugar de PVA (b) en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 4

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó el PVA (d) (grado de polimerización de 1300 y grado de saponificación del 93 mol%, cantidad de modificación derivada de la unidad de etileno: 2,5 mol%) en lugar del PVA (b) en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 5

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se empleó el PVA (e) (grado de polimerización de 1800 y grado de saponificación del 86 mol%, cantidad de modificación de ácido itacónico: 1,2 mol%) en lugar del PVA (b) en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 6

Se elaboró una emulsión copolimérica de acetato de vinilo y etileno y N-metilolacrilamida (EM-2) con una concentración de contenido en sólidos del 54,9% y una viscosidad de 3.000 mPa·s de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa, salvo que se utilizaron 70 partes de acetato de vinilo y una parte de N-metilolacrilamida en lugar de 80 partes de acetato de vinilo en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa. Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó EM-2 en lugar de EM-1 en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 7

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizaron 100 partes de talco (NK suministrado por Fuji Talc Industrial Co., Ltd.) en lugar de carbonato de calcio pesado en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 5

Se elaboró una emulsión copolimérica de acetato de vinilo y etileno (EM-3) con una concentración de contenido en sólidos del 54,9% y una viscosidad de 350 mPa·s de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa, salvo que se utilizó un agente tensioactivo (Nanoacty N-100 suministrado por Sanyo Chemical Industries Ltd.) en lugar de PVA (a) en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa. Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó EM-3 en lugar de EM-1 en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 8

Se elaboró una emulsión copolimérica de acetato de vinilo y etileno (EM-4) con una concentración de contenido en sólidos del 55,2% y una viscosidad de 3.200 mPa·s de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa, salvo que se emplearon 80 partes en peso de la solución acuosa consistente en la combinación al 6,25% de PVA (e) (grado de polimerización de 1800 y grado de saponificación del 86 mol%, cantidad de modificación de ácido itacónico: 1,2 mol%) y PVA (f) (grado de polimerización de 600 y grado de saponificación del 75 mol%, cantidad de modificación de ácido itacónico: 1,0 mol%) en una relación en peso de 40/60 en lugar de PVA (a) en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa. Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó EM-4 en lugar de EM-1 en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 2 de una emulsión acuosa

En un recipiente de polimerización de vidrio provisto de condensador de reflujo, embudo cuentagotas, termómetro y entrada de nitrógeno se colocaron 112,5 partes en peso de una solución acuosa de un 8% de PVA (g) (PVA no modificado con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 96 mol%, cantidad de enlace 1,2-glicol: 2,3 mol%), se añadieron a la misma 10 partes de metacrilato de metilo y 10 partes de acrilato de n-butilo y, después de sustitución con nitrógeno, se subió la temperatura hasta 60°C. Luego, se añadieron 2 partes de una solución acuosa del 2% de persulfato de amonio para iniciar la polimerización y después 40 partes de metacrilato de metilo, 38 partes de acrilato de n-butilo y 2 partes de acrilato de 2-hidroxietilo se añadieron en forma continua durante 2 horas. La polimerización finalizó en 3 horas, obteniéndose una emulsión copolimérica estable de metacrilato de metilo - acrilato de n-butilo - acrilato de 2-hidroxietilo con un contenido en sólidos del 50,4% y una viscosidad de 1.200 mPa·s.

Ejemplo 9

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó la EM-5 obtenida en el Ejemplo de Producción 2 de emulsión acuosa en lugar de la EM-1 en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto. Luego se añadieron 100 partes en peso de agua de intercambio iónico a 100 partes en peso del polvo mixto obtenido, se agitó y redispersó mediante un agitador. Los resultados de la observación del estado redisperso se muestran en la Tabla 2. Asimismo, se añadieron 20 partes (10 partes en peso con relación a 100 partes en peso de polvo mixto) de MDI polimérico (MR-200 suministrado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.) y se mezclaron con 200 partes en peso de la composición de polvo redisperso para preparar un agente adhesivo, y se llevó a cabo la prueba indicada más adelante. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 3 de la emulsión acuosa

En un recipiente de polimerización de vidrio provisto de condensador de reflujo, embudo cuentagotas, termómetro y entrada de nitrógeno se colocaron 112,5 partes en peso de la solución acuosa del 8% de PVA (h) (grado de polimerización de 1700 y grado de saponificación del 98 mol%, cantidad de modificación derivada de la unidad de etileno: 6 mol%), se añadieron a la misma 10 partes de acetato de vinilo y, después de sustitución con nitrógeno, se subió la temperatura hasta 60°C. Luego, se añadieron 10 partes en peso de la solución acuosa del 5% de ácido tartárico y se añadieron en forma continua durante 3 horas 20 partes en peso del 1% de peróxido de hidrógeno y luego 90 partes de acetato de vinilo en forma continua durante 2 horas. La polimerización finalizó en 3 horas, produciéndose una emulsión estable de acetato de polivinilo (EM-6) con un contenido en sólidos del 44,8% y una viscosidad de 6.500 mPa·s.

Ejemplo 10

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó la EM-6 obtenida en el Ejemplo de Producción 3 de emulsión acuosa en lugar de la EM-1 en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto. Luego, se añadieron 100 partes en peso de agua de intercambio iónico a 100 partes en peso del polvo mixto obtenido, se agitó y redispersó mediante un agitador. Los resultados de la observación del estado redisperso se muestran en la Tabla 2. Asimismo, se añadieron 50 partes (25 partes en peso con relación a 100 partes en peso de polvo mixto) de MDI polimérico (MR-200 suministrado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.) y se mezclaron con 200 partes en peso del polvo mixto redisperso para preparar un agente adhesivo, y se llevó a cabo la prueba indicada más adelante. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 4 de la emulsión acuosa

En un autoclave resistente a la presión provisto de entrada de nitrógeno y termómetro se colocaron 120 partes de la solución acuosa del 10,8% de PVA (i) (grado de polimerización: 300, grado de saponificación: 90 mol%, modificado con un grupo mercapto terminal), se ajustó el pH a 4,0 con ácido sulfúrico, se añadieron luego 60 partes de estireno. Después se añadieron 40 partes de butadieno bajo presión utilizando un medidor de resistencia a la presión y se subió la temperatura hasta 70°C. Posteriormente, se añadieron 25 partes de una solución acuosa al 2% de persulfato de potasio bajo presión para iniciar la polimerización. Se redujo la presión interna de 4,8 kg/cm² con el progreso de la polimerización a 0,5 kg/cm² después de 20 horas y en ese momento finalizó la polimerización, obteniéndose una emulsión copolimérica estable de estireno - butadieno (EM-7) con un contenido en sólidos del 45,5% y una viscosidad de 900 mPa·s.

Ejemplo 11

Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó la EM-7 obtenida en el Ejemplo de Producción 4 de emulsión acuosa en lugar de la EM-1 en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se llevó a cabo la prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativos 6 a 7, Ejemplo 12, Ejemplo Comparativo 8

5 Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se añadieron 20 partes en peso, 40 partes en peso, 60 partes en peso ó 260 partes en peso de carbonato de calcio pesado a 100 partes en peso de la resina sintética en polvo del Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, y se preparó un agente adhesivo de la misma forma que en el Ejemplo 1 (cada uno de los Ejemplos Comparativos 6 a 7, Ejemplo 12, Ejemplo Comparativo 8). Las proporciones de la composición adhesiva se muestran en la Tabla 1 y los resultados de la prueba igualmente realizada se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 13

10 Se elaboró una emulsión copolimérica de acetato de vinilo y etileno y N-metilol acrilamida (EM-8) con un contenido en sólidos del 52% y una viscosidad de 1.100 mPa·s utilizando PVA (g) en lugar de PVA (a) en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa y utilizando 70 partes de acetato de vinilo y una parte de N-metilolacrilamida en lugar de 80 partes de acetato de vinilo en el Ejemplo de Producción 1 de emulsión acuosa, como dispersoide. Se produjo un polvo mixto de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto, salvo que se utilizó la EM-8 en lugar de la EM-1 en el Ejemplo de Producción 1 de polvo mixto. Se llevó a cabo la prueba utilizando PVA (e) como polímero basado en PVA (PVA-2) de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 14

15 Se llevó a cabo la prueba utilizando PVA (g) como polímero basado en PVA (PVA-2) en el Ejemplo 13 de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Tabla 1

	Polvo mixto (C)				Compuesto isocianato polivalente*4
	Resina sintética en polvo (A)			Polvo inorgánico (B)*3	
	Emulsión acuosa (EM)*1		PVA-2*2		
	Dispersante (PVA-1)	Monómero			
Ejemplo 1	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejp. Comp. 1	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	-	PMDI (15)
Ejp. Comp. 2	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (400)	PMDI (15)
Ejp. Comp. 3	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	-
Ejp. Comp. 4	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 2	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	-	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 3	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (c) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 4	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (d) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 5	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (e) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 6	PVA-(a) (4)	VAM (79), Et (20), N-MAM (1)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 7	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Talco (100)	PMDI (15)

ES 2 372 542 T3

Ejp. Comp. 5	Tensioactivo (j) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 8	PVA-(e) (2), PVA-(f) (3)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 9	PVA-(g) (9)	MMA (50), BA (48), HEA (2)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (10)
Ejemplo 10	PVA-(h) (9)	VAM (100)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (25)
Ejemplo 11	PVA-(i) (13)	ST (60), BD (40)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejp. Comp. 6	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (20)	PMDI (15)
Ejp. Comp. 7	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (40)	PMDI (15)
Ejemplo 12	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (60)	PMDI (15)
Ejp. Comp. 8	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (b) (10)	Carbonato de calcio (260)	PMDI (15)
Ejemplo 13	PVA-(g) (4)	VAM (79), Et (20), N-MAM (1)	PVA (e) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 14	PVA-(g) (4)	VAM (79), Et (20), N-MAM (1)	PVA (g) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)
Ejemplo 15	PVA-(a) (4)	VAM (80), Et (20)	PVA (g) (10)	Carbonato de calcio (150)	PMDI (15)

*1 Los números entre paréntesis indican partes en peso.

*2 Los números entre paréntesis indican partes en peso con respecto a 100 partes en peso del contenido en sólidos en la emulsión acuosa.

5 *3 Los números entre paréntesis indican partes en peso con respecto a 100 partes en peso de (A).

*4 Los números entre paréntesis indican partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polvo mixto (C).

PVA (a) Grado de polimerización: 800, grado de saponificación: 88 mol%, PVA no-modificado, cantidad de enlace 1,2-glicol: 1,6 mol%.

10 PVA (b) Grado de polimerización: 500, grado de saponificación: 88 mol%, PVA no-modificado, cantidad de enlace 1,2-glicol: 1,6 mol%.

PVA (c) Grado de polimerización: 800, grado de saponificación: 88 mol%, PVA no-modificado, cantidad de enlace 1,2-glicol: 2,2 mol%.

PVA (d) Grado de polimerización: 1300, grado de saponificación: 93 mol%, cantidad de modificación derivada de la unidad de etileno: 2,5 mol%.

15 PVA (e) Grado de polimerización: 1800, grado de saponificación: 86 mol%, cantidad de modificación de ácido itacónico: 1,2 mol%.

PVA (f) Grado de polimerización: 600, grado de saponificación: 75 mol%, cantidad de modificación derivada de la unidad de etileno: 1,0 mol%.

20 PVA (g) Grado de polimerización: 500, grado de saponificación: 96 mol%, PVA no-modificado, cantidad de enlace 1,2-glicol: 2,3 mol%.

ES 2 372 542 T3

PVA (h) Grado de polimerización: 1700, grado de saponificación: 98 mol%, cantidad de modificación derivada de la unidad de etileno: 6 mol%.

PVA (i) Grado de polimerización: 300, grado de saponificación: 90 mol%, modificado con el grupo mercapto en un terminal.

5 Carbonato de calcio: Carbonato de calcio pesado (Maruo Calcium Co., Ltd., diámetro medio de partículas: 3,4 µm).

Agente tensioactivo (j): alquil éter de polioxialquileo (Nanoacty N-100 suministrado por Sanyo Chemical Industries Ltd.).

VAM: acetato de vinilo

Et: etileno

St: estireno

10 BD: butadieno

N-MAM: N-metilol acrilamida

MMA: metacrilato de metilo

BA: acrilato de n-butilo

HEA: acrilato de 2-hidroxietilo

15 PMDI: MDI polimérico (MR-200 suministrado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)

Talco: NKI suministrado por Fuji Talc Industrial Co., Ltd.

Tabla 2

	Rdto. del polvo mixto	Rendimiento como agente adhesivo (agente de revestimiento)						
		Redispersb.	Ampl. aumento viscosidad (veces)		Ampliación de formación de espuma		Fuerza adhesiva madera (kg/cm ²)	
			30 min	60 min	30 min	60 min	Resist. normal	Ebullic. repetida
Ejemplo 1	O	1,2	1,4	1,8	2,0	180	90	
Ejp. Comp. 1	Δ	1,2	1,6	2,0	2,3	100	40	
Ejp. Comp. 2	X	1,5	1,8	2,3	2,6	120	20	
Ejp. Comp. 3	O	1,0	1,0	1,0	1,0	80	0	
Ejp. Comp. 4	O	1,3	1,5	2,0	2,3	160	20	
Ejemplo 2	O	1,2	1,4	1,7	1,9	170	70	
Ejemplo 3	O	1,1	1,3	1,7	1,9	180	85	
Ejemplo 4	O	1,3	1,5	1,9	2,2	180	90	
Ejemplo 5	O	1,4	1,6	2,0	2,2	190	90	
Ejemplo 6	O	1,4	1,7	2,1	2,3	190	100	
Ejemplo 7	O	1,3	1,5	1,9	2,2	170	70	
Ejp. Comp. 5	X	3,5	6,0	4,1	5,5	130	60	
Ejemplo 8	O	1,1	1,3	1,8	1,9	185	85	

Ejemplo 9	O	1,3	1,5	1,9	2,0	190	110
Ejemplo 10	O	1,5	1,7	2,0	2,2	170	65
Ejemplo 11	O	1,3	1,6	1,9	2,3	180	90
Ejp. Comp. 6	Δ	1,2	1,6	2,0	2,4	110	40
Ejp. Comp. 7	Δ	1,2	1,5	2,0	2,4	110	40
Ejemplo 12	O	1,2	1,4	1,9	2,2	160	75
Ejp. Comp. 8	Δ	1,5	1,7	2,2	2,6	120	45
Ejemplo 13	O	1,1	1,3	1,6	1,8	195	115
Ejemplo 14	O	1,1	1,3	1,7	1,9	210	125
Ejemplo 15	O	1,2	1,4	1,7	1,9	190	100

Aplicación industrial

5 El agente adhesivo y el agente de revestimiento de la presente invención son excelentes en cuanto a las propiedades y estabilidad de almacenamiento, así como excelentes en su alta resistencia al agua y redispersabilidad y, por tanto, son adecuados como agentes adhesivos y agentes de revestimiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición adhesiva compuesta de una resina sintética en polvo (A) obtenida mediante secado de una emulsión acuosa (EM) que contiene un polímero de alcohol polivinílico (PVA-1) como dispersante y un polímero con al menos una unidad monomérica seleccionada de entre el grupo consistente en monómeros etilénicamente insaturados y monómeros de dieno, como dispersoide, un polvo inorgánico (B) y un compuesto de isocianato polivalente, caracterizada porque (A)/(B) es 100/50 a 100/250.
- 10 2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero de alcohol polivinílico (PVA-1), es un alcohol de polivinilo no modificado que tiene un grado de polimerización de 200 a 2.000 y un grado de saponificación del 80 al 96 mol%, teniendo el polímero de alcohol polivinílico un grupo carboxilo, teniendo el polímero de alcohol polivinílico un 10 mol% o menos de una unidad monomérica derivada de una α -olefina de 2 a 4 átomos de carbono, teniendo un polímero de alcohol polivinílico un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula o teniendo el polímero de alcohol polivinílico un grupo mercapto terminal.
- 15 3. Composición adhesiva según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la emulsión acuosa (EM) es una emulsión obtenida mediante polimerización en emulsión de un monómero que contiene un monómero con un grupo hidroxilo primario.
- 20 4. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la resina sintética en polvo es una resina sintética en polvo obtenida mediante secado de una composición que combina un polímero de alcohol polivinílico (PVA-2) con la emulsión acuosa (EM).
- 25 5. Composición adhesiva según la reivindicación 4, caracterizada porque se combinan de 1 a 25 partes en peso del polímero de alcohol polivinílico (PVA-2), con respecto a 100 partes en peso del contenido en sólidos de la emulsión acuosa (EM).
- 30 6. Composición adhesiva según la reivindicación 4 ó 5, caracterizada porque el polímero de alcohol polivinílico (PVA-2) es un alcohol de polivinilo no modificado con un grado de polimerización de 200 a 2.000 y un grado de saponificación del 80 al 96 mol%, teniendo el polímero de alcohol polivinílico un grupo carboxilo, teniendo el polímero de alcohol polivinílico un 10 mol% o menos de una unidad monomérica derivada de una α -olefina de 2 a 4 átomos de carbono o teniendo el polímero de alcohol polivinílico un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula.
- 35 7. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el polímero de alcohol polivinílico (PVA-1) y/o (PVA-2) es un polímero de alcohol polivinílico que tiene un 1,7 mol% o más de enlaces 1,2-glicol en su molécula.
8. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el compuesto de isocianato polivalente se combina con un polvo mixto (C) compuesto de la resina sintética en polvo (A) y del polvo inorgánico (B).
9. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el compuesto de isocianato polivalente se combina con un polvo mixto (C) redispersado en agua.
10. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la resina sintética en polvo (A) se obtiene mediante secado por aspersión.
11. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el polvo inorgánico (B) es carbonato de calcio.
- 40 12. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la composición adhesiva es un agente adhesivo o un agente de revestimiento.