

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 883**

51 Int. Cl.:  
**C08J 3/12**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06791829 .2**

96 Fecha de presentación: **05.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1945694**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Nuevos adhesivos de base acuosa para aplicaciones industriales**

30 Prioridad:  
**14.09.2005 EP 05020034**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.04.2012**

73 Titular/es:  
**Henkel AG & Co. KGaA  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf , DE**

72 Inventor/es:  
**PATEL, Nalini;  
STOPPS, Rebecca y  
MAGNIN, Christophe**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

**ES 2 377 883 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

Nuevos adhesivos de base acuosa para aplicaciones industriales

- 5 La invención se refiere a adhesivos de base acuosa para usos industriales, obtenidos por mezcla de un polímero en polvo redispersable en agua, un polímero en polvo soluble en agua y agua.

Los adhesivos de base acuosa se emplean ampliamente en un gran abanico de aplicaciones. Para los sustratos menos críticos, por ejemplo los materiales porosos basados en celulosa, se emplean a menudo adhesivos basados en polisacáridos modificados o sin modificar, por ejemplo éteres de celulosa, éteres de almidón o almidones sin modificar. Estos adhesivos aportan grandes ventajas, porque estos polisacáridos se suministran normalmente en forma pulverulenta. Por lo tanto, aportan todos los beneficios asociados con los materiales en polvo, p.ej. son estables a la congelación-descongelación, tienen una estabilidad prolongada al almacenaje, debido a que no sufren ataque microbiano o lo sufren en forma significativamente reducida, y los beneficios de transporte, ya que no es necesario transportar agua con ellos. En los últimos años se ha encontrado que la modificación de los adhesivos basados en polisacáridos con polímeros sintéticos en polvo puede ser ventajosa para los sistemas que se mezclan y se aplican manualmente. Este tipo de aplicación, por ejemplo las pastas para papeles pintados o los adhesivos para carteles, plantea menos requisitos que las aplicaciones industriales, que emplean normalmente máquinas de alta velocidad. Por ejemplo, los contenidos de sólidos son muy bajos, normalmente del 5 % en peso o menos, la reología es tixotrópica con viscosidades muy elevadas, p.ej. hasta 20.000 mPas o más. El adhesivo se aplica manualmente empleando p.ej. una brocha, por lo cual el grosor del adhesivo aplicado es de varios milímetros o más. Dado que los sustratos, por ejemplo las paredes, en los que se fijan dichos papeles pintados, son bastante gruesos y porosos, pueden absorber una gran cantidad de agua, que implican tiempos de secado razonablemente largos. En particular, debido al método de aplicación y al grosor del adhesivo aplicado, no tiene importancia que las partículas del polvo no se redispersen por completo, o que se formen algunos coagulos entre las partículas de polímero sintético y los polisacáridos, en el supuesto de que sean menores que la capa de adhesivo aplicada. El nivel de pegajosidad de los adhesivos aplicados manualmente es muy bajo, la colocación tiene que ser lenta para evitar las arrugas del papel, así como las propiedades de deslizamiento tienen que ser buenas para permitir el reposicionado sobre el sustrato. Además, la desviación estándar aceptada de diversos parámetros es bastante grande, si se compara con la de los adhesivos industriales. Sin embargo no puede utilizarse para aplicaciones exigentes, por ejemplo para aplicaciones industriales y/o para sustratos difíciles de pegar, que tienen normalmente una tensión superficial baja, por ejemplo el pegado de láminas de polietileno sobre papel.

En el documento EP 311 873 A2 se describe un proceso para fabricar un producto seco apropiado como pasta base, que puede obtenerse por secado de una mezcla en capa fina sobre una superficie calentada entre 80 y 200°C que contiene aproximadamente del 30 al 80 % en peso de agua, del 30 al 95 % en peso de almidón carboximetilado y/o alcoxilado, del 3 al 40 % en peso de un éter de celulosa y del 2 al 40 % en peso de un polímero dispersable en agua o un polímero soluble en agua y opcionalmente otros aditivos. Los productos secos son especialmente útiles como pastas para papeles pintados. Se fabrican manualmente con un contenido bajo de sólidos, p.ej. un 2 % en peso. Las pastas formuladas se aplican por lo general manualmente y plantean por tanto menos requisitos críticos. Además el proceso para preparar la mezcla pulverulenta implica muchas adiciones y pasos y es bastante compleja y difícil de controlar, ya que tanto el polisacárido como los polímeros sintéticos tienen que combinarse con el fin de secarse en forma de mezcla. Por otro lado, las condiciones de secado tienen que controlarse estrictamente con el fin de evitar cualquier formación de película del polímero dispersable durante el paso del secado.

En el documento WO 9113121 se describe una mezcla seca adecuada para la producción de adhesivos acuosos formados por metilcelulosa (I), carboximetil-almidón (II) y, si se desea, polvos redispersables de resinas sintéticas y otros auxiliares. Con el fin de separar fácilmente los sustratos de la junta adhesiva seca fabricada con el adhesivo acuoso, las nuevas mezclas secas se distinguen por la proporción recíproca entre (I) y (II) situada entre 3:97 y 30:70. Se emplean para encolar papel y otros materiales absorbentes de celulosa, en particular los papeles pintados. Los polvos redispersables de resinas sintéticas son precisamente aditivos opcionales y no son adecuados para pegar sustratos difíciles, p.ej. los que tienen una tensión superficial baja. Además, la aplicación pretendida se realiza normalmente a mano, lo cual plantea requisitos menos severos.

En el documento DE 197 25 448 A1 se describe el uso de adhesivos para carteles, en lugares exteriores sometidos a la intemperie, formados por una mezcla que contiene (A) un polímero soluble en agua, que es con preferencia un derivado de polisacárido y (B) un polímero insoluble en agua pero dispersable en agua, que es con preferencia un poli(acetato de vinilo). La composición preferida consta de un 1-99,5 % en peso de carboximetilcelulosa, un 8-12 % en peso de polvo redispersable y un 0,1-1% en peso de conservante. Los adhesivos en polvo para carteles se mezclan con agua hasta un contenido bajo de sólido y se aplican manualmente, por lo tanto su preparación es menos crítica debido a que los requisitos planteados son bajos, en particular en lo que respecta a las partículas gruesas, especificaciones consistentes en lo que respecta a la viscosidad, sólidos, velocidad de fraguado y reología.

En el documento EP 1 454 943 se describen partículas de resina formuladas (composite) para el uso opcional como aditivos para pinturas y recubrimientos, aditivos cosméticos, adhesivos termofusibles (hot-melt) y también otros

materiales de moldeo. Las partículas de resina formulada están formadas por una partícula de resina de núcleo (B), que está recubierta con micropartículas de resina (A), situándose el factor de forma (shape factor) de las partículas de resinas formuladas entre 115 y 800. La micropartícula de resina (A) no es completamente soluble en agua para permitir la formación de una dispersión acuosa. Las partículas de resina (B) se forman con materiales del tipo resinas vinílicas, poliuretanos, resinas epoxi, poliésteres, poliamidas, poliimidas y mezclas de dos o más de estos materiales. La composición contiene además un emulsionante o un agente dispersante, incluidos los tensioactivos monoméricos y los tensioactivos poliméricos basados en óxidos de alquileo, alcoholes vinílicos o almidones.

En el documento WO 03/04562 se describen composiciones de agentes adhesivos de base acuosa, que contienen un polisacárido de retraso de formación de partículas o un filosilicato natural o sintético dividido en partículas. Se describe además que el polisacárido es con preferencia un éter de almidón o un éter de celulosa soluble en agua o dispersable en agua y que, además del éter de celulosa soluble en agua y parcialmente reticulado, las composiciones pueden contener un polímero adicional. Como polímeros adicionales se mencionan los polímeros dispersables en agua, por ejemplo la vinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo) copolímeros de acetato de vinilo y etileno. En las composiciones, las proporciones entre agente adhesivo y agua se sitúan entre 1:10 y 1:25, que corresponden a un contenido de sólidos comprendido entre el 4 y el 9%.

En el documento WO 01/92402 se describen composiciones que contienen almidón en combinación con ciertos plastificantes, que son útiles para el moldeo de películas flexibles. Los plastificantes se describen como "plastificantes externos" y están representados por los azúcares y polioles de peso molecular bajo. En el documento se describen además gomas solubles y polímeros sintéticos solubles en agua y se menciona el alcohol polivinílico como polímero sintético preferido. Estas mezclas corresponden a mezclas de dos polímeros sintéticos solubles en agua.

En la patente US 6,245,853 se describen emulsiones o dispersiones de gotas de resinas de urea-formaldehído o melamina-formaldehído parcial o totalmente reticuladas, un coloide protector soluble en agua y agua. Como posibles usos de estos productos se mencionan los "adhesivos especiales". Se mencionan además los polímeros acrílicos, los copolímeros metacrílicos y los copolímeros de uretano como agentes protectores.

En el documento EP 1 038 903 se describen composiciones que contienen un polímero en polvo redispersable, formado por monómeros del tipo metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico y un alcohol polivinílico modificado iónicamente, que se emplea como coloide protector. En la puesta en práctica de la EP 1 038 903 se emplean por tanto mezclas de dos polímeros sintéticos.

En el documento DE 199 08 560 se describen barras adhesivas que contienen un éter de almidón reductor de la viscosidad como ingrediente funcional. Se describe como polímero soluble en agua y/o dispersable en agua opcional adicional por ejemplo las dispersiones de poliuretano, polivinilpirrolidona y/o poliacrilato. Como aditivos opcionales adicionales se mencionan los derivados de celulosa y los derivados de almidón no degradados. Las barras adhesivas de DE 19908560 se describen como "retardantes de forma", lo cual indica que tienen una viscosidad superior a 10.000 MPa.s.

En el documento EP 0 254 467 se describen partículas de polímero producido de forma sucesiva y dispersiones acuosas de las mismas, así como composiciones adhesivas basadas en estos componentes. En el documento se describen primariamente composiciones de pintura, algunas de las cuales contienen una solución de etoxietilcelulosa como componente soluble en agua, pero se menciona que también pueden utilizarse en las composiciones adhesivas las partículas de polímero producido sucesivamente. En un ejemplo se describe un adhesivo formado por partículas en masa o en forma diluida.

En la patente US 2004/0266929 se describen adhesivos sólidos formados por un polímero adhesivo soluble en agua y además polisacáridos modificados, por ejemplo hidroxietil-almidón o polivinilpirrolidona. Como componente de la emulsión acuosa del polímero se describen los polímeros de acetato de vinilo y los copolímeros de acetato de vinilo y etileno. Los adhesivos sólidos tienen normalmente viscosidades situadas en torno a 20.000 MPa.s.

Sin embargo, los adhesivos para usos industriales deben cumplir exigencias mayores. El grosor de ambos, tanto del adhesivo como de los dos sustratos, suele ser muy bajo, p.ej. entre 20 y 50 micras. Estos adhesivos tienen que ser apropiados para la aplicación en máquinas de alta velocidad, p.ej. hasta 1500 m por minuto o mayores. Por lo tanto, el contenido de sólidos es normalmente más elevado, p.ej. hasta el 50% o mayor, para evitar que se evaporen grandes cantidades de agua, en viscosidades mucho más bajas, por ejemplo entre 1000 y 5000 mPas. Con el fin de permitir trabajar en máquinas de alta velocidad, el adhesivo tiene que permitir un proceso sin fallos, por lo tanto tiene que estar libre de partículas gruesas y poseer la reología requerida para evitar las salpicaduras y otros defectos dentro de desviaciones estándar estrechas. La velocidad de fraguado tiene que ser muy rápida, si se compara con los sistemas aplicados manualmente. Aparte de los requisitos exigentes en cuanto a la procesabilidad en máquinas, estos adhesivos tienen que pegarse a menudo sobre sustratos llamados "difíciles", p.ej. los sustratos que tienen una tensión superficial baja y no son absorbentes, por ejemplo las ventanillas de poliestireno de los sobres o las láminas de polietileno de las bolsas. Los adhesivos comerciales para usos industriales se han optimizado para las diversas

aplicaciones y son adhesivos líquidos de base acuosa, pero tienen los inconvenientes mencionados ya que no se presentan en forma de polvo.

El objeto de la presente invención consiste en proponer un nuevo adhesivo de base acuosa para usos industriales que aporte todas las ventajas de los adhesivos en polvo, pero que pueda utilizarse en aplicaciones muy diferentes, incluidas las muy exigentes, como son los adhesivos líquidos y que también puedan utilizarse en todo tipo de máquinas. Además deberían aportar ventajas técnicas adicionales. En particular, el adhesivo de la invención debería tener, p.ej. antes de mezclarse con agua, una estabilidad al almacenaje muy larga, normalmente mayor que la de los adhesivos líquidos, pero sin contener o conteniendo la cantidad mínima necesaria de biocidas o conservantes. El adhesivo tiene que prepararse con facilidad, por ejemplo el mezclado de los polvos con el agua no deberá plantear problema alguno, en especial no se acepta la formación de partículas gruesas o se acepta en grado reducido. Tiene que ser posible la fabricación fácil de un gran número de adhesivos diferentes con una pequeña cantidad de materias primas. El adhesivo de base acuosa obtenido tiene que presentar una velocidad rápida de fraguado, un tiempo abierto corto para permitir la aplicación en máquinas de alta velocidad. Empleando el nuevo adhesivo de la invención puede ser posible además que la máquina trabaje a una velocidad más elevada que la que permiten los adhesivos del estado de la técnica, sin comprometer los demás factores.

Por lo tanto, las desviaciones estándar bajas de las propiedades adhesivas obtenidas con el adhesivo de la invención son claves, así como es esencial el procesado sin fallos ni defectos y es preferido que la limpieza de las máquinas sea más fácil. Por consiguiente, el adhesivo ha de tener la reología requerida para evitar las salpicaduras. Con el fin de ser versátil en la aplicación, tiene que ser posible unir sustratos difíciles de pegar, en particular sustratos que tienen tensiones superficiales bajas, sobre sustratos celulósicos, aparte de no tener impacto económico o de tenerlo bajo, pero en forma ideal que reduzca los costes del adhesivo aplicado. Además, el adhesivo tiene que preservar el medio ambiente, es decir, debe tener niveles bajos de compuestos orgánicos volátiles.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que todos estos objetivos pueden alcanzarse con un adhesivo de base acuosa, que es una mezcla acuosa basada en un polímero en polvo redispersable en agua y un polímero natural en polvo soluble en agua y otros componentes opcionales. La proporción ponderal entre el polímero en polvo redispersable en agua y el polímero en polvo soluble en agua se situará entre 0,001:1 y 100:1 y el adhesivo de base acuosa obtenido tiene una velocidad de fraguado inferior a 300 s, cuando se mide en una capa de 36  $\mu\text{m}$  de grosor, a 23°C y una humedad relativa del 50% y tableros de cartón de 385  $\mu\text{m}$  de grosor de un peso de  $275 \pm 3 \text{ g/m}^2$  y valores Cobb en una de las caras de 43  $\text{g/min/m}^2$  y de 27  $\text{g/min/m}^2$  en la otra cara, el adhesivo tiene un contenido de sólidos del 10 al 65 % en peso y una viscosidad medida en el Brookfield a 23°C y 20 rpm (norma ASTM D-1084) de 500 a 5000 mPas.

El polímero en polvo redispersable en agua es un polímero insoluble en agua, filmógeno, fabricado por polimerización en suspensión, en emulsión y/o en microemulsión o un polímero emulsionado en masa y puede ser un homo- y/o copolímero. El término insoluble en agua indica que por lo menos el 80 % en peso, con preferencia por lo menos el 90 % en peso, con mayor preferencia por lo menos el 95 % en peso y en particular por lo menos el 98 % en peso es insoluble en agua a 23°C. Puede ser un solo tipo de producto o una mezcla de varios productos, incluidos uno o varios polímeros en emulsión combinados con una o varios polímeros sintéticos en solución y/o polímeros naturales. Los polímeros se basan por lo menos en monómeros elegidos entre el grupo formado por los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$ , por ejemplo el acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo y versatatos de vinilo que tienen hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo el VeoVa 9, VeoVa 10 y VeoVa 11; el etileno, el cloruro de vinilo, los ésteres  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  del ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo el (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de hidroxietilo; el acrilonitrilo, la (metil)acrilamida, el estireno y los derivados de estireno así como el butadieno. Los monómeros preferidos son el acetato de vinilo, etileno, cloruro de vinilo, versatatos de vinilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y combinaciones de los mismos.

El polímero en polvo redispersable en agua se basa en homopolímeros y copolímeros típicos, que incluyen, pero no se limitan a: poli(acetato de vinilo), etileno - acetato de vinilo, etileno - acetato de vinilo - versatato de vinilo, etileno - acetato-(met)acrilato de vinilo, etileno - acetato de vinilo - cloruro de vinilo, acetato de vinilo - versatato de vinilo, acetato de vinilo - versatato-(met)acrilato de vinilo, versatato - (met)acrilato de vinilo, todos los compuestos (met)acrílicos, copolímeros de estireno - acrilato y/o estireno - butadieno.

Estos polímeros pueden contener también monómeros funcionales en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 20%, con preferencia entre el 0,05 y el 10% en peso, porcentajes referidos al peso total de la mezcla de comonómeros. Los monómeros funcionales ya son conocidos por los expertos e incluyen como ejemplos no limitadores a los monómeros de tipo vinilo y alilo que contienen grupos ácido carboxílico, aminas, amidas, nitrilos, monómeros con grupos funcionales ciano y/o N-metilol, por ejemplo el (met)acrilato de cianoetilo y la N-metilol(met)acrilamida, los ésteres, éteres, tioles, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, los monómeros con grupos funcionales N-vinilo, por ejemplo la N-vinilacetamida, carbamatos, silanos y siloxanos, epóxidos, grupos glicídilo y epihalohidrina, grupos catiónicos, por ejemplo aminas cuaternarias, grupos aniónicos, por ejemplo carboxilatos,

monómeros anfóteros y monómeros que contiene dos o más grupos copolimerizables, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, cianurato de trialilo o divinilbenceno. Los monómeros funcionales preferidos son el metacrilato de glicidilo, la N-metilolacril-amida, la N-metilolmetacrilamida, el sulfonato de vinilo y el viniltrietoxi-silano.

5 Los polímeros preferidos son los homopolímeros de acetato de vinilo, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo que tienen contenidos de etileno situados con preferencia entre el 1 y el 60%, con mayor preferencia entre el 5 y el 25%, y/o los acrilatos. Las partículas pueden estabilizarse con uno o más estabilizadores, por ejemplo el alcohol polivinílico modificado y/o sin modificar, hidrolizado total y/o parcialmente, con grados de hidrólisis situados con preferencia entre el 70 y el 100, con mayor preferencia entre el 80 y el 98 y sus derivados, la polivinilpirrolidona con un peso molecular comprendido con preferencia entre 2000 y 400.000, los sistemas estabilizadores catiónicos o aniónicos formados por monómeros de tales polímeros solubles en agua, constituidos por el ácido poli(met)acrílico, el ácido polivinilsulfónico y también los sistemas estabilizadores descritos p.ej. en EP-A 1098916, EP-A 1109838, los melamina-formaldehído-sulfonatos, los naftalenoformaldehído-sulfonatos, los copolímeros de estireno-ácido maleico y viniléter-ácido maleico, los polisacáridos solubles en agua fría, por ejemplo la celulosa, el almidón (la amilosa y la amilopectina), la goma guar, las dextrinas, que pueden haberse modificado p.ej. con grupos carboximetilo, carboxietilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo, etilo, propilo y/o alquilo de cadena más larga, los alginatos, los péptidos y/o proteínas, por ejemplo la gelatina, la caseína y/o la proteínas de soja. Son preferidos el alcohol polivinílico parcial o totalmente hidrolizado, las dextrinas y/o las hidroxialquilcelulosas en forma de estabilizadores de partículas.

20 El polímero en polvo redispersable en agua es prácticamente insoluble en agua, por tanto se redispersa en agua. Después de evaporar el agua normalmente forma una película, que puede ser flexible y transparente o ligeramente turbia. Para sacar todo el provecho, en ciertas aplicaciones puede ser ventajoso que la temperatura mínima de formación de película se sitúe en torno a la temperatura ambiente o por encima para conseguir una unión adhesiva fuerte y robusta. Otras aplicaciones requieren una película más flexible, obtenida normalmente con temperaturas mínimas de formación de película inferiores a la temperatura ambiente, situadas normalmente entre 0 y 10°C, con preferencia entre 0 y 5°C. La redispersión puede tener lugar sin mezclado o con mezclado con una pequeña cantidad de agua. Sin embargo, para la producción a gran escala normalmente es útil aplicar fuerzas de cizallamiento durante el mezclado para facilitar una redispersión rápida. Los polvos redispersables en agua que tienen propiedades muy espesantes, que dan lugar normalmente a polímeros o copolímeros de temperatura de transición vítrea Tg elevada, p.ej. de 50°C o superior, son menos preferidos para intervenir como polímero único en el polvo redispersable en agua, pero pueden utilizarse como espesantes junto con los dos polímeros en polvo restantes.

35 Los polímeros naturales en polvo solubles en agua pueden presentarse en forma modificada física y/o químicamente o sin modificar, en el supuesto de que se disuelvan en agua para formar una solución transparente o ligeramente turbia. La aplicación de calor durante la disolución es preferida en algunos casos, por ejemplo para los éteres de celulosa. En el caso de los almidones, por ejemplo, a menudo se requiere hervirlos, con el fin de obtener un producto soluble en agua fría. Este paso se realiza normalmente por separado, antes de secar el producto para formar el polvo. Sin embargo, el paso de la ebullición puede formar parte del proceso de disolución, aunque sea menos preferido. Los polímeros naturales en polvo solubles en agua son polisacáridos modificados o sin modificar, por ejemplo la celulosa, el almidón (amilosa y/o amilopectina), las dextrinas, la goma guar, la goma xantano y la goma welano, los alginatos, los péptidos y/o proteínas, por ejemplo la gelatina, caseína y/o proteínas de soja. Pueden modificarse. Sin embargo, normalmente se prefiere que los polisacáridos estén modificados p.ej. con grupos carboxialquilo, hidroxialquilo y/o alquilo, dicho alquilo es una cadena alquilo lineal o ramificada de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, con preferencia una cadena alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, o (alquil de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)succinimidado. Los polímeros naturales en polvo solubles en agua son éteres de almidón solubles en agua fría, que pueden haberse hidroxialquilado y/o modificado p.ej. con anhídrido hidroxil- y/o alquil-succínico, hidroxietil- y/o metilhidroxietil-celulosa, dextrinas, gelatina y/o caseína, pero son menos preferido en particular los polímeros en polvo solubles en agua de grado de carboxilación entre medio y elevado, por ejemplo los que tienen un grado de sustitución de 0,05 ó superior, en particular de 0,1 ó superior.

50 Los polímeros en polvo redispersables en agua se obtienen normalmente por secado de atomización, por secado de enfriamiento de pulverización y congelación, por secado en lecho fluidizado, por secado flash, por granulación de atomización, por aglomeración de pulverización. Los métodos típicos para obtener polímeros en polvo redispersables en agua incluyen el secado en tambor, la floculación del producto y posterior filtración y secado, así como la evaporación del disolvente y posterior molienda. Sin embargo podrán utilizarse también otros medios, en el supuesto de que permitan conservar las propiedades del producto.

60 El contenido de sólidos de los adhesivos de base acuosa se expresa perfectamente con la cantidad de compuestos no volátiles o sólidos, referida al peso total de las porciones volátiles o líquidas y no volátiles o sólidas, con independencia de la cantidad de aire que se incorpore al sistema. Puede variar entre el 10 y el 65% de sólidos, con preferencia entre el 20 y el 55%. Depende fundamentalmente de las características de la solución en agua de los polímeros concretos. Por ejemplo, los éteres de celulosa no iónicos de peso molecular elevado aumentan la viscosidad cuando están presentes en cantidades pequeñas, al igual que los éteres de almidón o los alcoholes

polivinílicos de peso molecular elevado. Por lo tanto, para cantidades mayores de estos tipos de polímeros naturales en polvo solubles en agua, se emplearán contenidos menores de sólidos, mientras que con cantidades grandes de polímeros en polvo redispersables en agua y/o polímeros naturales iónicos en polvo solubles en agua se podrán conseguir contenidos de sólidos más elevados y de viscosidades similares.

5 Para usos industriales, los adhesivos de base acuosa suelen tener viscosidades comprendidas entre 1000 y 5000 mPas en diversos contenidos de sólidos. Dependerá fundamentalmente de la proporción y de los tipos de polímero en polvo redispersable en agua y de polímero natural en polvo soluble en agua, el contenido de sólidos, el tamaño de partícula resultante de la redispersión del polímero en polvo redispersable, también de los aditivos, y de la cantidad de gas incorporada a un adhesivo posiblemente espumable. Además, también la temperatura del adhesivo puede influir en la viscosidad.

15 Optimizando los diversos parámetros individuales de cada aplicación particular se podrán obtener las viscosidades de producto requeridas, que son esenciales para la aplicación del adhesivo de base acuosa. Por consiguiente puede obtenerse una viscosidad entre 500 y 10.000 mPas, con preferencia entre 1000 y 7500 mPas, en particular entre 1500 y 5000 mPas, expresada en forma de viscosidad medida en Brookfield a 23°C y 20 rpm, según la norma ASTM D-1084, con un contenido de sólidos del 10 al 65% y en particular del 20 al 55%. La reología del adhesivo de base acuosa para usos industriales disminuye cuando se somete a cizallamiento. Puede situarse entre una reología prácticamente newtoniana y una reología claramente decreciente por cizallamiento. Esta característica puede optimizarse para la aplicación individual empleando polímeros concretos en polvo redispersables en agua y/o polímeros naturales en polvo solubles en agua, así como añadiendo modificadores reológicos para ajustar las propiedades a los valores requeridos.

25 Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que basta con añadir pequeñas cantidades de polímero en polvo redispersable en agua al polímero en polvo soluble en agua para lograr un impacto significativo. Además, la adición de una pequeña cantidad de polímero en polvo soluble en agua al polímero en polvo redispersable en agua puede aportar un beneficio adicional notable a las prestaciones del adhesivo de base acuosa resultante para usos industriales. Por lo tanto, la proporción ponderal entre el polímero en polvo redispersable en agua y el polímero en polvo soluble en agua puede situarse entre 0,001:1 y 100:1, en particular entre 0,01 y 50:1 y con preferencia en 0,1 y 25:1.

35 El adhesivo de base acuosa para usos industriales de la invención tiene una velocidad de fraguado a 23°C y un 50% de humedad relativa inferior a 300 s, con preferencia inferior a 200 s, con mayor preferencia inferior a 100 s y en particular inferior a 60 segundos, cuando se mide en una capa de 36 µm de grosor a 23°C y 50 % de humedad relativa y con tableros de cartón de 385 µm de grosor con un peso de 275 ± 3 g/m<sup>2</sup> y valores Cobb en una cara de 43 ± 3 g/min/m<sup>2</sup> y 27 ± 3 g/min/m<sup>2</sup> en la cara opuesta, dichos valores Cobb se determinan aplicando la norma T441 M45 de la TAPPI.

40 Es de una importancia particular para los adhesivos de base acuosa destinados a usos industriales que el nivel de partículas gruesas (aglomerados) sea muy bajo, ya que el adhesivo se aplica en capas muy finas, que se sitúan normalmente entre 20 y 50 µm. El grosor se sigue reduciendo p.ej. en un factor de dos en el caso de adhesivos que tienen un contenido de sólidos en torno al 50%. Por consiguiente, basta con aglomerados finos para causar p.ej. rayas cuando se aplican a máquina, pudiendo incluso bloquear la salida de la boquilla, con lo cual obligan a realizar laboriosas operaciones de limpieza. Después del secado, un adhesivo que se aplique con muchas partículas gruesas puede dar lugar a una superficie desigual, sobre todo sobre un sustrato fino, p.ej. sobre el papel de cigarrillos. Aunque el adhesivo de la invención se basa en materiales pulverulentos, que son redispersable en agua y soluble en agua, se ha encontrado de modo sorprendente que ciertamente no se forman aglomerados o se forman en una cantidad muy pequeña, si se compara con los adhesivos convencionales líquidos de base acuosa. Esto se atribuye a dos causas: una redispersión excelente del polímero en polvo y además a la buena compatibilidad de los polímeros en polvo redispersable en agua y soluble en agua, que no forman aglomerados ni tampoco coágulos durante ni después de la redispersión y/o disolución de los polímeros en polvo. El tamaño de los aglomerados puede determinarse fácilmente por microscopía o por filtración. La filtración a través de un tamiz de un ancho de malla determinado indica la cantidad de aglomerados mayores que el tamaño de la malla. Otro método para determinar la cantidad de aglomerados consiste en mirar las rayas provocadas por las partículas gruesas durante la aplicación, en particular durante las aplicaciones a rodillo. El grosor aplicado corresponde al tamaño de los aglomerados y la frecuencia de rayas que se observa, referida a la cantidad de adhesivo aplicado, permite llegar al valor estimado de aglomerados. El adhesivo de base acuosa de la invención destinados a usos industriales tiene una cantidad de aglomerados que es inferior a 10 ppm, con preferencia inferior a 1 ppm, con preferencia especial inferior a 0,1 ppm y en particular inferior a 0,01 ppm, cantidad referida al peso del adhesivo de base acuosa y el tamaño de los aglomerados se considera que es mayor que 50 µm, con preferencia mayor que 35 µm y en particular mayor que 25 µm.

65 La facilidad para unir entre sí dos sustratos depende en gran manera de la porosidad y de la tensión superficial de dichos sustratos. Los sustratos porosos son normalmente mucho más fáciles de pegar, ya que permiten en anclaje mecánico entre el sustrato y el adhesivo secado. Las formulaciones de adhesivo de base acuosa de la invención

pueden utilizarse para pegar un sustrato sobre un segundo sustrato similar o diferente. Los sustratos porosos incluyen el papel y la madera. El término "papel" se emplea aquí para indicar no solo el papel y sino también los productos de cartón, no solo las hojas monocapa sino también las multicapa (p.ej., los laminados de papel, el cartón corrugado, las fibras sólidas) fabricados, sin limitación, con papel kraft, papel fabricado con fibras recicladas y similares. El término "madera" incluye los compuestos de madera y los tableros de virutas y abarca los tableros de madera aglomerada, los tableros de virutas, los tableros de fibra de densidad media, los tableros de fibras de densidad alta, tableros retorcidos orientados, tableros aglomerados prensados (duros), madera dura, madera conchapeada, madera de núcleo contrachapeado, tablero de paja impregnado con isocianato o resina fenólica y compuestos de madera fabricados con fibras de madera y polímeros, por ejemplo con polietileno reciclado.

La adhesión sobre sustratos no porosos se basa en las fuerzas adhesivas debidas a las interacciones únicamente entre átomos y moléculas. Si la tensión superficial del sustrato es elevada, el sustrato se llama hidrófilo y en tal caso se emplea normalmente un adhesivo estándar para el pegado. Sin embargo, para los sustratos de tensión superficial más baja, también llamados sustratos hidrófobos, el adhesivo tendrá que formularse específicamente con el fin de conseguir una adhesión correcta. Los ejemplos de sustratos de tensión superficial baja son las láminas de polipropileno orientado (OPP) y las de poliestireno que tienen una tensión superficial en torno a 42 dinas/cm, las láminas de polietileno de alta densidad (lámina de HDPE) y el papel recubierto con polietileno de alta densidad (papel recubierto con HDPE) tienen, ambos, una tensión superficial próxima a las 36 dinas/cm. Se ha encontrado de modo sorprendente que con el adhesivo de la invención se puede conseguir una buena unión pegada entre sustratos de tensión superficial baja, sin más trabajo de formulación. Incluso un adhesivo de base acuosa con una proporción ponderal entre el polímero en polvo redispersable en agua y el natural polímero en polvo soluble en agua situada entre 0,5:1 y 100:1, con preferencia entre 1,0:1 y 100:1, con mayor preferencia entre 2,0:1 y 100:1 y en particular entre 3,0:1 y 100:1, con un contenido típico de sólidos del 40 % en peso, tiene la capacidad de pegar un sustrato de tensión superficial baja con un sustrato celulósico, que es en particular el papel. El sustrato de la tensión superficial baja tiene un valor de dicha tensión en torno a 42 dinas/cm o inferior, en particular de 38 dinas/cm y con preferencia 36 dinas/cm o inferior, cuando la tensión superficial se determina con arreglo a la norma ASTM D-2578.

Una forma preferida de ejecución es que el adhesivo de base acuosa para usos industriales tenga niveles bajos de compuestos orgánicos volátiles (VOC), con lo cual preservaría el medio ambiente. Los VOC tienen un punto de ebullición a presión ambiental de 250°C, por lo cual se consideran como tales la mayor parte de los plastificantes, antiespumantes, monómeros residuales del polímero en polvo redispersable en agua y también los disolventes empleados en el proceso de fabricación de los polímeros naturales en polvo solubles en agua. Los valores preferidos de VOC se sitúan por debajo de 1 000 ppm, con preferencia por debajo de 500 ppm, con preferencia especial por debajo de 200 ppm y en particular por debajo de 50 ppm.

Otra forma preferida de ejecución es que el adhesivo de base acuosa para usos industriales tenga niveles bajos de plastificante y/o niveles bajos de biocidas y/o de conservantes. Cuando se elige un polímero en polvo redispersable en agua con mejores propiedades de formación de película, los plastificantes pueden reducirse al 1 % en peso o menos, porcentaje referido a la cantidad de sólidos, con preferencia al 0,5 % en peso o menos y en particular se podrán omitir por completo. Dado que los polvos son muy susceptibles del ataque microbiológico, si se comparan con los adhesivos líquidos, los adhesivos de base acuosa de la invención tendrá que tener una estabilidad al almacenaje normalmente de unos pocos días o incluso menos, también el nivel de biocidas podrá reducirse al 0,1 % en peso o menos, con preferencia al 0,01 % en peso o menos y en particular los adhesivos de base acuosa de la invención están libres de biocidas y/o conservantes.

Para ciertas aplicaciones es muy útil emplear el adhesivo de base acuosa en estado espumado. Pueden espumarse introduciendo activamente un gas o mezcla de gases en el adhesivo por medios ya conocidos en la técnica, por ejemplo, pero sin limitarse a ellos: medios químicos y/o mecánicos, por ejemplo la agitación mecánica o la agitación con incorporación de un gas o de una mezcla de gases al adhesivo durante el paso de redispersión. El gas preferido es el nitrógeno y la mezcla preferida de gases es el aire. El adhesivo de base acuosa puede contener o no agente de oclusión y/o de estabilización del aire para estabilizar el aire atrapado en la mezcla. La densidad, medida a 23°C, de dichos adhesivos espumados se sitúa con preferencia entre 1,200 y 0,010 g/cm<sup>3</sup>, con mayor preferencia entre 1,10 y 0,10 g/cm<sup>3</sup>, con preferencia especial entre 1,0 y 0,40 g/cm<sup>3</sup> y en particular entre 0,95 y 0,50 g/cm<sup>3</sup>.

Es también viable la adición de otros componentes al adhesivo de base acuosa para usos industriales, ya sea en forma de aditivo individual, ya sea en forma de combinación de varios componentes. Pueden añadirse en estado líquido o sólido y pueden ser solubles en agua o insolubles en agua. Los ejemplos no limitantes incluyen los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros o mezclas de los mismos, en cantidad de hasta el 10 % en peso o más, en particular de hasta el 5 % en peso, porcentajes referidos al peso del adhesivo de base acuosa. Otros componentes pueden ser los agentes humectantes, los adherentes, los espumantes, los antiespumantes, los modificadores reológicos, los plastificantes, los agentes de coalescencia, los biocidas, los conservantes, los colorantes, los pigmentos, las fragancias, los agentes de pegajosidad, las ceras, los indicadores UV, los humectantes, los agentes para ajustar el pH y/o los tampones, los reticulantes, por ejemplo las sales ácidas de metales, por ejemplo el AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, los reticulantes, por ejemplo los poliisocianatos, el ácido bórico y/o sus sales o las resinas de formaldehído-urea y las resinas de formaldehído-fenol, los adhesivos líquidos, en

particular los adhesivos acuosos basados en adhesivos solubles en agua o en adhesivos dispersables en agua, que normalmente se basan en látices, las cargas de relleno y los agentes antiaglomerantes, por ejemplo los carbonatos, las arcillas, los silicatos, la sílice hidrófoba e hidrófila, el ácido silícico pirogénico o precipitado, la microsíllice, el caolín, el talco, el hidrosilicato magnésico, el espatoligero, los polisacáridos del tipo almidón, la mica, las cáscaras de nuez molidas y el serrín. Las cargas de relleno preferidas son los carbonatos cálcicos, las arcillas y la sílice. Podrán añadirse también otros componentes empleados habitualmente en la técnica. Podrán añadirse a uno de los tipos de polímeros en polvo o a los dos tipos y/o durante su fabricación. Además o como alternativa pueden añadirse antes, durante o después del paso de redispersión y/o de disolución de los polímeros en polvo. Las cantidades totales de dichos aditivos se situarán con preferencia entre el 0,1 y el 500 % en peso y más, en especial entre el 0,2 y el 250 % en peso y con preferencia entre el 0,5 y el 100 % en peso, porcentajes referidos a la cantidad de la suma de los polímeros en polvo redispersable en agua y soluble en agua.

El proceso de fabricación del adhesivo de base acuosa según la invención para usos industriales es muy versátil. Una forma de ejecución consiste en que los polímeros naturales en polvo redispersables en agua y solubles en agua se mezclen en forma de polvos antes de la adición de agua. Esto tiene la ventaja de solamente tiene que manejarse una materia prima. Esta mezcla combinada de polvos puede mezclarse con agua para formar el adhesivo de la invención. Otra forma de ejecución consiste en que en primer lugar se mezcla uno de los polvos con el agua y después se añade a la mezcla el segundo polvo. Esto puede realizarse seguidamente, p.ej. en la misma planta, en pasos sucesivos o puede hacerse p.ej. en un lugar diferente. En efecto, tal mezcla de polvo y agua puede fabricarse en una empresa y venderse en forma de solución líquida o redispersión, mientras que el segundo polvo puede añadirse posteriormente en la fábrica del usuario o cliente. Otra forma de ejecución consiste en mezclar los dos polvos con agua por separado y después reunir las mezclas acuosas para obtener el adhesivo de la invención. Esto es menos preferido cuando la cantidad de agua tiene que ser lo más pequeña posible, pero en los demás casos puede ser beneficioso en lo que respecta al tema logístico. Otra forma de ejecución adicional consiste en añadir los dos polvos al mismo tiempo, mientras que el agua puede añadirse al mismo tiempo o por adelantado. Aunque el manejo de los dos polvos por separado supone complicar la cadena de suministros, puede suponer una gran ventaja porque se puede fabricar un gran número de adhesivos diferentes de base acuosa simplemente variando la proporción entre los dos polvos. Eligiendo diferentes contenidos de sólidos y opcionalmente más o menos espuma, que puede incorporarse fácilmente, se puede fabricar un número todavía mayor de tipos de adhesivos de propiedades muy diferentes, simplemente a partir de dos polvos y agua.

El mezclado de uno o los dos polvos puede efectuarse empleando procedimientos de mezclado discontinuos (por partidas), de micropartidas, de semipartidas y/o continuos. Si se mezcla un polvo, el otro polvo puede estar ya formando parte de la fase acuosa. Para el mezclado de tipo partida o lote, en el que se añaden todas las materias primas en un corto período de tiempo, normalmente se emplean recipientes grandes como recipientes de mezclado, p.ej. desde 10 litros hasta 30 m<sup>3</sup> o más, pero normalmente se prefiere p.ej. de 100 litros a 10 m<sup>3</sup>. El mezclado por micropartidas es un tipo de mezclado continuo con pequeños ciclos de lote o con la introducción de la materia prima en una cámara, mezclado con agua, que puede realizarse en paralelo a una micropartida, y posterior descarga de la cámara. Los volúmenes de las cámaras de este tipo son normalmente pequeños, p.ej. desde unos pocos cm<sup>3</sup> hasta varios centenares de litros. Sin embargo, para las aplicaciones industriales normales se prefieren los volúmenes comprendidos entre 100 cm<sup>3</sup> y 100 litros. Este proceso es especialmente preferido cuando tengan que producirse cantidades relativamente pequeñas de adhesivos de forma continua, p.ej. para evitar una gran pérdida de producto durante el paro de la planta. En un proceso de semilote lo normal es disolver un polvo en primer lugar y después añadir el segundo polvo en un período de tiempo determinado. Los recipientes de mezclado son por lo general de un tamaño similar con los que se emplean para el mezclado por lotes. Este método es especialmente preferido cuando las mezcladoras ya están instaladas y/o cuando un polvo, normalmente el polvo soluble en agua, necesita temperaturas elevadas para disolverse.

Para disolver y/o dispersar los polímeros en polvo puede ser útil aportar cierta energía de mezclado, que puede ser bastante elevada. Esto dependerá en gran manera del tipo de polvos y también de su tamaño de grano. Si se emplean polvos de partículas pequeñas, normalmente se requiere menos energía. Sin embargo, esto dependerá del tipo y cantidad de los enlaces intermoleculares que tienen ciertos productos. Como norma general, pero no obligatoria, el mezclado deberá ser lo suficientemente vigoroso para que pueda observarse la formación de un remolino, y la velocidad típica de mezclado, que de nuevo dependerá en gran manera del tamaño del recipiente y del tipo de elemento mezclador, se situará entre 100 y 5000 rpm, de modo más habitual entre 500 y 2000 rpm. En lo que respecta a los elementos mezcladores, tampoco existen requisitos especiales, en el supuesto de que con ellos se genere una solución o redispersión correcta. Sin embargo, en muchos casos son preferidos los agitadores de hélice, p.ej. las hélices encamisadas y/o los discos de tipo corona empleados para la fabricación de pinturas (dissolver discs).

Normalmente se pegan los sustratos entre sí por un proceso, en el que se aplica el adhesivo de base acuosa de la invención por lo menos sobre un primer sustrato, después se pone el segundo sustrato en contacto con la composición adhesiva aplicada previamente sobre el primer sustrato y opcionalmente se somete el adhesivo aplicado a unas condiciones, que permitan a la composición adhesiva formar una unión pegada firme, dichas condiciones incluyen aire, calor y/o presión.

Los adhesivos de base acuosa de la invención para usos industriales pueden emplearse en cualquier tipo de aplicación adhesiva industrial. Los ejemplos no limitantes incluye las aplicaciones de transformación del papel, en particular arrollamiento (espiralado) sobre tubos y núcleos, bandeado de bordes y perfilado de bordes, fabricación de manguitos, tableros macizo de litografía, laminación de fibras compactas, nido de abeja, en particular para la construcción de redes y laminación de tapas de cubierta, asas de bolsas, bolsas y sacos, en particular los sacos industriales multihoja, los sobres y los bolsillos, en especial la solapa anterior rehumedecible, dobladillo o costura posterior, parche de ventana, fabricación de carpetas y encuadernación de libros, en particular colocación de tapas y lomos, sellos, pinturas rehumedecibles, tejidos y toallas, en particular las aplicaciones de recogida, sellado de cola y pegado por capas, las aplicaciones de madera, los paneles aislados estructuralmente, el etiquetado de botellas, los envoltorios encolados, las cajas plegables de cartón, las cajas compuestas, el corrugado, los tejidos & toallas, las aplicaciones de envasado y embalaje, en particular la comprobación por tamizado, los botes o latas compuestos y el etiquetado, las aplicaciones del tabaco, en particular la fabricación de boquillas, doblado lateral, filtros y envasado, la laminación flexible y las aplicaciones de envasado, las aplicaciones médicas y electrónicas.

Debido al gran número de aplicaciones diferentes, hay también una gran variedad de máquinas distintas. Sin embargo, se ha encontrado que el adhesivo de la invención puede utilizarse en todos los tipos diferentes de máquinas sin restricción alguna. Puede utilizarse, pues, en máquinas con boquilla que proyecta un chorro, máquinas de cascada y máquinas de tipo rodillo, dichos rodillos pueden fabricarse con latón, inoxidable, aluminio, caucho y/o materiales cerámicos, y/o rodillos de acero con relieve, rodillos de acero planos y/o rodillos cilíndricos multicizallamiento, o máquinas que utilizan una plantilla para aplicar el adhesivo, dicha plantilla puede fabricarse con latón, caucho, plástico, polímeros o plástico espumado.

Tampoco hay límites en lo que respecta a la velocidad de la máquina que aplica el adhesivo. Las velocidades bajas de la máquina no suelen ser problemática, pero las velocidades elevadas suelen acarrear problemas en el caso de adhesivos líquidos, por lo cual limitan la velocidad de la máquina dejándola por debajo de sus posibilidades técnicas. Ahora se ha encontrado que el adhesivo de la invención no da pie a restricciones o si las da son claramente menores, por lo cual las máquinas pueden trabajar con frecuencia a mayor velocidad que la permitida con los adhesivos del estado de la técnica, por ello su utilización en las máquinas resulta mucho más económico. En efecto, el adhesivo puede aplicarse normalmente en la laminación litográfica a una velocidad p.ej. de 180 m/min o mayor y en las aplicaciones del tabaco p.ej. a una velocidad de 1000 a 1500 m/min o mayor.

Esta invención se ilustra con los siguientes ejemplos no limitadores. Los procedimientos generales se indican a continuación.

#### Determinación de la velocidad de fraguado

Se emplea un tablero de virutas prensadas (aglomerado) forrado blando, suministrado por Hedsor, de un grosor de 385  $\mu\text{m}$  y un peso de  $275 \pm 3 \text{ g/m}^2$  y valores Cobb de 43  $\text{g/min/m}^2$  (lado gris) y 27  $\text{g/min/m}^2$  (lado blanco no poroso). Se pegan entre sí dos listones de los tableros (lado poroso gris contra lado no poroso blanco) a una temperatura controlada de 23°C, empleando una cantidad controlada de adhesivo, que se aplica con una rasqueta calibrada de tipo K-4, que deposita un grosor de adhesivo húmedo de 36  $\mu\text{m}$ , después se aplica una presión uniforme con el peso de una rasqueta de tipo K-2. Se pone en marcha el cronómetro inmediatamente y los dos listones de aglomerado se arrancan/separan lentamente. Se anota el tiempo de desgarro amplio de las fibras como velocidad de fraguado (secado). La velocidad de fraguado varía con los diferentes pesos de recubrimiento adhesivo (un mayor grosor se traduce en una velocidad de fraguado más lenta), la diferente capacidad de absorción de agua (una mayor absorción se traduce en una velocidad de fraguado más rápida) así como las diferentes temperaturas y humedades (una temperatura más elevada y una humedad relativa más baja conducen a una velocidad de fraguado más rápida).

#### Determinación de la adhesión

Todos los adhesivos se aplican sobre el sustrato de tensión superficial notablemente elevada con un grosor de capa de adhesivo húmedo de 36  $\mu\text{m}$  utilizando para ello un aplicador apropiado. Inmediatamente después se coloca el segundo sustrato, si es posible de una tensión superficial menor, sobre el adhesivo aplicado y después se ejerce una presión empleando un rodillo de 2 kg, que se desplaza una vez en cada dirección. Se cortan las probetas en sustratos de 25 mm de anchura y se dejan secar a temperatura ambiente durante una noche con una humedad relativa del 50 %, después se determina la fuerza adhesiva empleando un dinamómetro Instron, cuyas mordazas se separan a una velocidad de 300 mm/min.

#### Ejemplo 1

Para la preparación del adhesivo de referencia Ref 1, se introduce un total de 252 g de agua en un bote de plástico de 400 ml y se agitan a 600-700 rpm empleando un mezclador estándar de laboratorio equipado con una paleta agitadora de 55 mm de anchura. Se añaden lentamente 48 g de almidón en polvo (Solvicol GP 45 Plus\* de Avebe) con una velocidad constante al remolino de agua. Una vez finalizada la adición del polvo se agita la mezcla durante

una hora en total.

Para preparar los adhesivos Adh 1a y 1b se repite el procedimiento anterior, pero solamente se emplean 244,5 g de agua. Cinco minutos después de finalizar la adición del almidón se añade lentamente el polímero en polvo redispersable en agua (7,5 g). No se observa formación de grumos ni de aglomerados.

**Tabla 1:** velocidad de fraguado, pegajosidad y velocidad de máquina empleando un adhesivo basado en un polímero puro en polvo soluble en agua (Ref 1) para pegar papel kraft sobre papel kraft, comparado con el uso del Adh 1a y Adh 1b, ambos preparados con un polímero en polvo soluble en agua y una pequeña cantidad de polímero en polvo redispersable en agua.

	Ref 1	Adh 1a	Adh 1b
agua [partes]	84	81,5	81,5
WSPP [partes] <sup>a)</sup>	16	16	16
WRPP [partes] <sup>b)</sup>	-	2,5 <sup>c)</sup>	2,5 <sup>d)</sup>
sólidos [% en peso] <sup>e)</sup>	13,7	16,4	16,5
viscosidad [mPas] <sup>f)</sup>	2.120	2470	2240
viscosidad [s] <sup>g)</sup>	52	64	59
velocidad de fraguado [s] <sup>h)</sup>	182	51	52
pegajosidad [ensayo del dedo] <sup>i)</sup>	estándar	mayor & más larga	mayor & más larga
velocidad de máquina [bolsas/min] <sup>j)</sup>	240	300	300

a) El polímero en polvo soluble en agua (WSPP) es un almidón de patata hidrolizado y pregelatinizado, soluble en agua fría (Solvicol GP 45 Plus\* de Avebe).  
 b) WRPP significa un polímero en polvo redispersable en agua.  
 c) El WRPP es un homopolímero de poli(acetato de vinilo) (PVAc) de bajo contenido de VOC.  
 d) El WRPP es un copolímero etileno - acetato de vinilo (EVA-1) de bajo contenido de VOC.  
 e) El contenido de sólidos se determina a 105°C empleando un horno ventilado. Para el Ref 1 es menor que el calculado, lo cual se atribuye al contenido de humedad del almidón en polvo.  
 f) La viscosidad en Brookfield se determina con arreglo a la norma ASTM D-1084, se mide a 20 rpm y 23°C.  
 g) La viscosidad en copa Ford se mide con arreglo a la norma EN ISO 2431 con un copa Ford nº 6 a 23°C  
 h) La velocidad de fraguado es el promedio de 3 mediciones de papel kraft sobre papel kraft empleando un aplicador de cubo Sheen de 100 micras que deposita una capa de adhesivo de 50 µm de grosor. Véase el procedimiento detallado en páginas anteriores.  
 i) El ensayo de pegajosidad se realiza aplicando 2 adhesivos sobre un papel A4 con una rasqueta estándar de tipo K y después utilizando un dedo para comparar la pegajosidad de los dos adhesivos en varios tiempos.  
 j) De modo similar se preparan cantidades mayores de adhesivo que se aplican con una máquina de tipo rodillo.

Los resultados demuestran claramente que añadiendo simplemente una pequeña cantidad de polímero en polvo redispersable en agua a un adhesivo comercial basado en un polímero en polvo soluble en agua se observa muy poca incidencia en las propiedades del adhesivo, por ejemplo las viscosidades en Brookfield y en copa Ford, lo cual es esencia cuando se cambia el tipo adhesivo, pero tiene una incidencia muy significativa en la velocidad de fraguado, que ahora es mucho más rápida, y en la pegajosidad, que aumenta y por lo tanto pega mejor los sustratos durante el secado, con lo cual las máquinas pueden trabajar con una velocidad un 25% mayor. No se observan efectos negativos, por ejemplo salpicaduras ni aglomerados. Esto reduce significativamente los costes por bolsa referidos a máquina, lo cual compensa los costes ligeramente mayores del adhesivo.

Ejemplo 2

La preparación del adhesivo de referencia Ref 2 se realiza de modo similar a los Adh 1a y 1b, pero empleando las cantidades indicadas en la tabla 2 y el adhesivo líquido (Forbo Ulitex 34785) en lugar de un polímero en polvo redispersable en agua. Los adhesivos Adh 2a, 2b y 2c se preparan de modo similar a los Adh 1a y 1b, pero empleando las cantidades indicadas en la tabla 2. No se observa la formación de grumos ni aglomerados.

**Tabla 2:** Adhesión de papel kraft pegado sobre papel recubierto con polietileno que tiene una tensión superficial de 36 dinas/cm, empleando un adhesivo comercial (Ref 2) basado en un polímero en polvo soluble en agua y una emulsión líquida de adhesivo en comparación con los Adh 2a y Adh 2c, en los que el adhesivo líquido se reemplaza por un polímero en polvo redispersable en agua (del mismo contenido de sólidos).

	Ref 2	Adh 2a	Adh 2b	Adh 2c
agua [partes]	59,0	64,5	64,5	64,5
WSPP [partes] <sup>a)</sup>	15,0	15,0	15,0	15,0
adhesivo [partes] <sup>b)</sup>	10,0	-	-	-
WRPP [partes] <sup>c)</sup>	-	4,5 <sup>d)</sup>	4,5 <sup>e)</sup>	4,5 <sup>f)</sup>

	Ref 2	Adh 2a	Adh 2b	Adh 2c
sólidos [% en peso] <sup>l)</sup>	22,1	22,1	22,4	22,0
viscosidad [mPas] <sup>h)</sup>	4.290	4.470	3.490	4.250
adhesión [N/mm] <sup>i)</sup>	0,57 <sup>k)</sup>	4,29 <sup>m)</sup>	2,36 <sup>m)</sup>	4,08 <sup>n)</sup>
	1,17 <sup>k)</sup>	2,70 <sup>m)</sup>	1,63 <sup>o)</sup>	3,92 <sup>n)</sup>
	0,97 <sup>k)</sup>	3,38 <sup>m)</sup>	3,20 <sup>m)</sup>	2,89 <sup>m)</sup>
	delam. <sup>l)</sup>	3,36 <sup>n)</sup>	4,54 <sup>n)</sup>	4,00 <sup>n)</sup>
	delam. <sup>l)</sup>	5,27 <sup>n)</sup>	4,42 <sup>n)</sup>	2,35 <sup>n)</sup>
delam. <sup>l)</sup>	1,82 <sup>o)</sup>	4,59 <sup>n)</sup>	3,39 <sup>n)</sup>	
adhesión media [N/mm] <sup>l)</sup>	< 0,91	3,47	3,46	3,44

a) El polímero en polvo soluble en agua (WSPP) es un almidón de patata hidrolizado y pregelatinizado, soluble en agua fría (Solvicol GP 45 Plus\* de Avebe).  
b) El adhesivo en emulsión líquida es un adhesivo comercial basado en una dispersión de polímero, que tiene un contenido de sólidos del 44 % en peso y lleva un 0,1 % en peso de disolventes orgánicos (Forbo Ulitex 34785).  
c) WRPP significa un polímero en polvo redispersable en agua.  
d) El polímero en polvo redispersable en agua (WRPP) es un homopolímero de poli(acetato de vinilo) (PVAc) de bajo contenido de VOC.  
e) El polímero en polvo redispersable en agua (WRPP) es un copolímero etileno - acetato de vinilo (EVA-1) de bajo contenido de VOC.  
f) El polímero en polvo redispersable en agua (WRPP) es un copolímero etileno - acetato de vinilo (EVA-2) de bajo contenido de VOC.  
g) Sobre el contenido de sólidos véase la nota e) al pie de la tabla 1.  
h) Sobre la viscosidad en Brookfield véase la nota f) al pie de la tabla 1.  
i) Sobre el procedimiento detallado de medición de la adhesión, ver páginas anteriores.  
j) Valores de adhesión media correspondientes a los valores citados en el apartado i).  
k) Fallo de la adhesión (pegado insuficiente).  
l) La muestra se delamina por sí sola durante el secado.  
m) Separación de fibras (adhesión limitada).  
n) Desgarro de fibras (preferido).  
o) Adhesión baja debida a pegado insuficiente (anomalías de preparación, p.ej. recubrimiento defectuoso o burbujas).

5 El adhesivo de referencia Ref 2, que es una mezcla de adhesivos comercial, presenta fuertes limitaciones para pegar papel kraft (tensión superficial de > 48 dinas/cm) sobre papel recubierto con polietileno (tensión superficial de 36 dinas/cm), por ello no es apropiado en absoluto. Sin embargo, reemplazando el adhesivo en emulsión líquida por la misma cantidad de sólidos de un polímero en polvo redispersable en agua, el adhesivo resultante presenta de nuevo aprox. las mismas viscosidades en Brookfield que el adhesivo preparado originalmente, lo cual es importante para la aplicabilidad, pero una adhesión significativamente mejor del papel kraft sobre el papel recubierto con polietileno, que como ya se sabe es un sustrato difícil de pegar. Además, los polímeros en polvo redispersables en agua empleados no contienen disolventes orgánicos. Por lo tanto, estos compuestos orgánicos volátiles pueden eliminarse por completo, haciendo que el adhesivo resultante sea un producto mucho más respetuoso con el medio ambiente. Por otro lado, la preparación correcta de los adhesivos de Adh 2a a 2c no provoca formación de aglomerados ni grumos, que se observa a menudo cuando se mezcla un adhesivo en emulsión líquida con una solución acuosa de almidón.

15 Ejemplo 3

El adhesivo de referencia Ref 3a es un adhesivo comercial y se aplica tal cual. Los adhesivos Ref 3b y 3c son polímeros en emulsión acuosa, ajustada a los sólidos y viscosidades mencionadas, para más detalle ver notas b) y c) al pie de la tabla 3. Los adhesivos Adh 3a y 3b se preparan de modo similar a los Adh 1a y 1b, empleando las cantidades correspondientes que se indican en la tabla 3.

25 Tabla 3: Valores de adhesión de una lámina de polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una tensión superficial de 36 dinas/cm sobre papel kraft pegado con un adhesivo comercial en dispersión acuosa de altas prestaciones, en comparación con las dispersiones de polímeros sintéticos y con una mezcla de polímero en polvo soluble en agua (almidón) y polímero en polvo redispersable en agua.

	Ref 3a <sup>a)</sup>	Ref 3b <sup>b)</sup>	Ref 3c <sup>c)</sup>	Adh 3a	Adh 3b
agua [partes]	-	-	-	59	59
WSPP [partes] <sup>d)</sup>	-	-	-	10	10
WRPP [partes] <sup>e)</sup>	-	-	-	38 <sup>f)</sup>	41 <sup>g)</sup>
sólidos [% en peso] <sup>h)</sup>	55,0	47,4	50,3	38,3	40,6
viscosidad [mPas] <sup>i)</sup>	2.180	1780	2240	15.540	2.020
viscosidad [s] <sup>j)</sup>	72	87	56	pastoso	80

adhesión [N/mm] <sup>k)</sup>	2,52	1,55	2,3	2,38	2,34
adhesión [N/mm] <sup>l)</sup>	3,07	1,83	1,84	2,73	2,38

a) Ref 3a es un adhesivo Nacional 133-299a, que es un adhesivo comercial en dispersión acuosa, de altas prestaciones, para pegar sustratos de HDPE sobre sustratos celulósicos, por ejemplo sobre papel.  
b) Ref 3b es un adhesivo basado en el Vinamul 3254 (dispersión de polímero EVA), que se ajusta con agua a un valor de sólidos entre el 47 y el 50 % en peso y con un espesante (un 0,2 % en peso de Viscalex AT 88 sobre el peso total) se ajusta a una viscosidad situada entre 1700 y 2300 mPas.  
c) Ref 3c es un adhesivo basado en el Vinamul 3171 (dispersión de polímero EVA), que se ajusta con agua a un valor de sólidos entre el 47 y el 50 % en peso y con un espesante (un 0,32 % en peso de Viscalex AT 88 sobre el peso total) se ajusta a una viscosidad situada entre 1700 y 2300 mPas.  
d) El polímero en polvo soluble en agua (WSPP) es un almidón de patata hidrolizado y pregelatinizado, soluble en agua fría (Solvicol GP 45 Plus\* de Avebe).  
e) WRPP significa un polímero en polvo redispersable en agua.  
f) El polímero en polvo redispersable en agua (WRPP) es un homopolímero de poli(acetato de vinilo) (PVAc) de bajo contenido en VOC.  
g) El polímero en polvo redispersable en agua (WRPP) es un copolímero de etileno - acetato de vinilo (EVA-1) de bajo contenido en VOC..  
h) Acerca de los sólidos véase la nota e) al pie de la tabla 1.  
i) Sobre la viscosidad en Brookfield véase la nota f) al pie de la tabla 1.  
j) Sobre la viscosidad en copa Ford véase la nota g) al pie de la tabla 1.  
k) Fuerza de adhesión medida sobre un papel exterior kraft sobre una lámina de HDPE de 12 µm de grosor.  
l) Fuerza de adhesión medida sobre un papel interior kraft sobre una lámina de HDPE de 12 µm de grosor.

5 El tipo de adhesivo Ref 3a de altas prestaciones tiene una adhesión superior tanto sobre papel kraft interior como exterior sobre una lámina de HDPE, que es un sustrato muy difícil de pegar, que tiene una tensión superficial baja, del orden de 36 dinas/cm. De este modo se demuestra además que las dispersiones de polímero, apropiadas principalmente para formular adhesivos para tales sustratos, no pueden competir en absoluto con el adhesivo Ref 3a. Por lo tanto, se ha encontrado de modo sorprendente que la combinación del polímero en polvo soluble en agua con un polímero en polvo redispersable en agua proporciona valores de adhesión casi tan buenos como el adhesivo líquido de altas prestaciones, lo cual en la mayoría de casos es suficiente, aunque algunos polvos redispersables en agua son menos apropiados, debido a que su viscosidad aumenta hasta valores elevados. Además conviene notar que empleando los adhesivos Adh 3a y 3b, se está utilizar un 30% menos de adhesivo, debido a que su contenido de sólidos es menor si se compara con el Ref 3a. Además, los Adh 3a y 3b no se procesan de modo muy limpio en las máquinas. Esto contrasta con los adhesivos típicos basados en dispersiones, que requieren más tiempo de inactividad. Estos factores junto con las diferentes materias primas conducen a beneficios económicos significativos, así como a ventajas logísticas, por ejemplo mayor estabilidad al almacenaje, menores niveles de biocidas y no tener que entregar en vertederos controlados los envases vacíos de adhesivo líquido, ya que las bolsas vacías que contenían los polímeros en polvo pueden desecharse con facilidad.

20 Ejemplo 4 (no acorde con la invención)

25 Para la preparación del adhesivo de referencia Ref 4 se mide un total de 270 g de agua en un recipiente de acero inoxidable de 400 ml y se agita con 600-700 rpm/min empleando un mezclador estándar de laboratorio equipado con una paleta agitadora de 55 mm de anchura. Se añaden lentamente 30 g de alcohol polivinílico en polvo (Kuraray PVA 17-99) a una velocidad constante sobre el torbellino de agua y se mezclan durante 15 minutos. Se calienta la mezcla a 90°C durante una hora y después se enfría a 60°C.

30 Los adhesivos de Adh 4a a Adh 4d se preparan de modo similar al adhesivo de referencia Ref 4, empleando los tipos y cantidades de materias primas que se indican en la tabla 4. Cuando la temperatura de la solución del alcohol polivinílico se sitúa por debajo de 60°C se le añade lentamente el polímero en polvo redispersable en agua y después se continúa el mezclado durante 20 min.

35 Tabla 4: Velocidad de fraguado y velocidad de máquina empleando un adhesivo basado en un polímero puro en polvo soluble en agua (alcohol polivinílico, Ref 4), empleado industrialmente para el perfilado en U y L por pegado de papel sobre cartón Duplex (250 micras), en comparación con el uso de los adhesivos de Adh 4a a Adh 4d, todos ellos preparados empleando un polímero en polvo soluble en agua y un polímero en polvo redispersable en agua.

	Ref 4	Adh 4a	Adh 4b	Adh 4c	Adh 4d
agua [partes]	90	88,4	88,4	85,2	82,0
WSPP [partes] <sup>a)</sup>	10	9,6	9,6	8,8	8,0
WRPP [partes] <sup>b)</sup>	-	2,0 <sup>c)</sup>	2,0 <sup>d)</sup>	6,0 <sup>e)</sup>	10,0 <sup>d)</sup>
viscosidad [mPas] <sup>e)</sup>	1100	1200	1120	1140	1230
viscosidad [s] <sup>f)</sup>	52	55	55	48	48

## ES 2 377 883 T3

sólidos [% en peso] <sup>g)</sup>	9,5	11,0	11,0	14,5	18,0
velocidad de fraguado [s] <sup>h)</sup>	167	157	125	109	94
velocidad de máquina [m/min] <sup>i)</sup>	12	28	28	N/A	N/A
<p>a) El polímero en polvo soluble en agua (WSPP) es alcohol polivinílico PVA 17-99 de Kuraray, que tiene un grado de hidrólisis del 99 % molar y una viscosidad en Höppler en forma de solución acuosa del 4 % en peso de 17 mPas.</p> <p>b) El polímero en polvo redispersable en agua (WRPP) se redispersa en primer lugar en agua (50 % en peso) y se añade tal cual.</p> <p>c) El WRPP empleado es un homopolímero de poli(acetato de vinilo) (PVAc) de bajo contenido en VOC.</p> <p>d) El WRPP es un copolímero de etileno - acetato de vinilo (EVA-1) de bajo contenido en VOC.</p> <p>e) Para la viscosidad en Brookfield véase la nota f) al pie de la tabla 1.</p> <p>f) Sobre la viscosidad en copa Ford véase la nota g) al pie de la tabla 1.</p> <p>g) Sobre el contenido de sólidos véase la nota e) al pie de la tabla 1.</p> <p>h) La velocidad de fraguado se mide sobre aglomerado forrado blanco, suministrado por Hedsor descrito en el procedimiento definido para determinar la velocidad de fraguado.</p> <p>i) De modo similar se preparan cantidades grandes de adhesivo que se aplican en una máquina de tipo cascada. N/A significa no medido.</p>					

5 El adhesivo de base acuosa Ref 4 empleado industrialmente se basa en el alcohol polivinílico, suministrado como polímero sintético en polvo. La velocidad de fraguado relativamente lenta, el bajo contenido de sólidos, que se requiere para lograr la viscosidad deseada y también la naturaleza del polímero empleado conducen a velocidades de máquina bastante lentas. Añadiendo a la solución del alcohol polivinílico una cierta cantidad de polímero en polvo redispersable en agua aumenta el contenido de sólidos, disminuye la velocidad de fraguado, que también depende del tipo del último polímero. Sin embargo, las viscosidades se mantienen en un valor casi constante, lo cual es esencia para la buena marcha de la máquina. Por consiguiente, estos pequeños cambios permiten aumentar significativamente la velocidad de la máquina en más del 100 %, que corresponde todavía a un nivel no optimizado.

10 No se observan salpicaduras ni signos de formación de aglomerados.

## REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de base acuosa para usos industriales, caracterizado porque el adhesivo de base acuosa es una mezcla acuosa basada en un polímero en polvo redispersable en agua y un polímero natural en polvo soluble en agua y otros componentes opcionales, en el que la proporción ponderal entre el polímero en polvo redispersable en agua y el polímero en polvo soluble en agua se sitúa entre 0,001:1 y 100:1 y el adhesivo de base acuosa tiene una velocidad de fraguado inferior a 300 s, cuando se mide en una capa de 36  $\mu\text{m}$  de grosor, a 23°C y una humedad relativa del 50% y tableros de cartón de 385  $\mu\text{m}$  de grosor de un peso de  $275 \pm 3 \text{ g/m}^2$  y valores Cobb en una de las caras de 43  $\text{g/min/m}^2$  y de 27  $\text{g/min/m}^2$  en la otra cara, el adhesivo tiene un contenido de sólidos del 10 al 65 % en peso y una viscosidad medida en el Brookfield a 23°C y 20 rpm (norma ASTM D-1084) de 500 a 10.000 mPas, caracterizado porque el polímero en polvo redispersable en agua es un polímero filmógeno insoluble en agua basado por lo menos en un monómero elegido entre el grupo formado por los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, el etileno, el cloruro de vinilo, los ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> del ácido acrílico o metacrílico, el acrilonitrilo, la (metil)acrilamida, el estireno y los derivados de estireno y/o el butadieno y porque el polímero natural en polvo soluble en agua se elige entre polisacáridos modificados o sin modificar, por ejemplo la celulosa, el almidón, las dextrinas, la goma guar, la goma xantano y la goma welano, los alginatos, los péptidos y/o proteínas, por ejemplo la gelatina, caseína y/o proteínas de soja.
2. Adhesivo de base acuosa según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de sólidos se sitúa entre el 20 y el 55 % en peso, la viscosidad en Brookfield a 23°C y 20 rpm, medida con arreglo a la norma ASTM D-1084, se sitúa entre 1000 y 7500 mPas y/o la proporción ponderal entre el polímero en polvo redispersable en agua y el polímero en polvo soluble en agua se sitúa entre 0,01:1 y 50:1.
3. Adhesivo de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 2; caracterizado porque el adhesivo de base acuosa tiene una velocidad de fraguado y un tiempo abierto de procesado a 23°C y un 50 % de humedad relativa inferior a 200 s.
4. Adhesivo de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el nivel de aglomerados de tamaño medio de partícula superior a 50  $\mu\text{m}$  en el adhesivo es menor que 10 ppm.
5. Adhesivo de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el adhesivo de base acuosa tiene una capacidad de pegar un sustrato de tensión superficial baja con un sustrato celulósico y proporción ponderal entre el polímero en polvo redispersable en agua y el polímero en polvo soluble en agua situada entre 0,5:1 y 100:1.
6. Adhesivo de base acuosa según la reivindicación 5, caracterizado porque el sustrato de tensión superficial baja tiene una tensión superficial de 42 dinas/cm o menor.
7. Adhesivo de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene un contenido bajo de VAC, en particular inferior a 1000 ppm, está libre de plastificante y/o tiene un bajo contenido de biocidas o está libre de biocidas.
8. Adhesivo de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene un gas o una mezcla de gases para proporcionar una densidad (a 23°C) de 0,010 a 1,20  $\text{g/cm}^3$ , en particular de 0,10 a 1,10  $\text{g/cm}^3$ .
9. Adhesivo de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además componentes son plastificantes, antiespumantes, humectantes, promotores de adhesión (adherentes), generadores de espuma, reticulantes, ceras, tensioactivos, modificadores reológicos, fragancias, colorantes, pigmentos, conservantes, indicadores UV, agentes de coalescencia, humectantes, agentes de pegajosidad, ácido bórico y/o sus sales, compuestos para ajustar el pH y/o tampones, adhesivos líquidos, cargas de relleno orgánicas y/o inorgánicas.
10. Proceso para producir adhesivos de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque 1. se mezclan el polímero en polvo redispersable en agua y el polímero natural en polvo soluble en agua con agua al mismo tiempo o porque 2. se mezcla un polímero en polvo en primer lugar con agua y después se añade el segundo polímero en polvo después de haber mezclado el polímero en polvo o porque 3. se mezclan los dos polímeros en polvo con agua por separado y se reúnen las mezclas acuosas resultantes, en las que la proporción ponderal entre el polímero en polvo redispersable en agua y el polímero en polvo soluble en agua se ajusta a un valor situado entre 0,001:1 y 100:1 y el adhesivo de base acuosa obtenido tiene una velocidad de fraguado menor que 300 s, cuando se mide en una capa de 36  $\mu\text{m}$  de grosor, a 23°C y una humedad relativa del 50% y tableros de cartón de 385  $\mu\text{m}$  de grosor de un peso de  $275 \pm 3 \text{ g/m}^2$  y valores Cobb en una de las caras de 43  $\text{g/min/m}^2$  y de 27  $\text{g/min/m}^2$  en la otra cara, el adhesivo tiene un contenido de sólidos del 10 al 65 % en peso y una viscosidad medida en el Brookfield a 23°C y 20 rpm con arreglo a la norma ASTM D-1084 de 500 a 10.000 mPas, en el que el polímero en polvo redispersable en agua es un polímero filmógeno insoluble en agua basado por lo menos en un monómero elegido entre el grupo formado por los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, el etileno,

- 5 el cloruro de vinilo, los ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> del ácido acrílico o metacrílico, el acrilonitrilo, la (metil)acrilamida, el estireno y los derivados de estireno y/o el butadieno y porque el polímero natural en polvo soluble en agua se elige entre polisacáridos modificados o sin modificar, por ejemplo la celulosa, el almidón, las dextrinas, la goma guar, la goma xantano y la goma welano, los alginatos, los péptidos y/o proteínas, por ejemplo la gelatina, caseína y/o proteínas de soja.
- 10 11. Uso del adhesivo de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9 en aplicaciones de transformación del papel, arrollamiento (espiralado) sobre tubos y núcleos, bandeado de bordes y perfilado de bordes, fabricación de manguitos, tableros macizo de litografía, laminación de fibras compactas, nido de abeja, asas de bolsas, bolsas & sacos, los sobres y los bolsillos, fabricación de carpetas y encuadernación de libros, pinturas rehumedecibles, tejidos y toallas, las aplicaciones de madera, los paneles aislados estructuralmente, el etiquetado de botellas, los envoltorios encolados, las cajas plegables de cartón, las cajas compuestas, el corrugado, las aplicaciones del tabaco, la laminación flexible, las aplicaciones de envasado, las aplicaciones médicas y electrónicas
- 15 12. Uso de adhesivos de base acuosa según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9 para la aplicación sobre sustratos en máquinas industriales.
13. Uso según la reivindicación 11 para pegar un sustrato de baja tensión superficial con un sustrato celulósico.
- 20 14. Uso según la reivindicación 13 para pegar una lámina de polietileno de alta densidad o un papel recubierto con polietileno de alta densidad.
15. Uso según la reivindicación 11 para fabricar sacos multicapa.