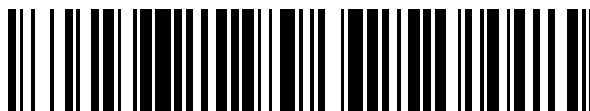


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 654**

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 11/02 (2006.01)

C09J 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03735443 .8**

96 Fecha de presentación: **23.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1513891**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

54 Título: **Dispersiones acuosas de adhesivo**

30 Prioridad:
04.06.2002 DE 10224898

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.06.2012

73 Titular/es:
**Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:
**MUSCH, Rüdiger;
PANSKUS, Knut y
PANTKE, Dietrich**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 654 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

Dispersiones acuosas de adhesivo

La invención se refiere a dispersiones acuosas poliméricas a base de policloropreno, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

5 Los adhesivos de contacto a base de policloropreno son adhesivos que en su mayoría contienen disolventes que se aplican sobre los dos sustratos que van a unirse y se secan. Mediante el ensamblaje posterior de ambos sustratos con presión se obtiene una estructura de unión con alta resistencia inicial inmediatamente tras el proceso de ensamblaje. La reticulación posterior conduce al endurecimiento definitivo.

10 Por motivos ecológicos existe una necesidad creciente de dispersiones acuosas de adhesivo adecuadas que puedan tratarse para dar formulaciones acuosas de adhesivo correspondientes. Es inconveniente de estos sistemas que tras la evaporación del agua la resistencia inicial inmediatamente tras el proceso de ensamblaje es claramente más baja en comparación con adhesivos que contienen disolvente. Un contacto suficiente de los sustratos que van a adherirse puede conseguirse, por tanto, sólo mediante termoactivación anterior de la película de adhesivo seca. Además existe la posibilidad de conseguir una resistencia en húmedo suficiente de manera inmediata mediante una aplicación del adhesivo pro el procedimiento de "mezcla de pulverización (*Spray-mix*)". En este procedimiento se transporta el adhesivo así como un agente de coagulación por separado en una pistola de pulverización, se mezcla en el chorro de pulverización y se coagula. Este proceso es caro y requiere tiempo y es insatisfactorio desde el punto de vista económico. Un resumen de estos procedimientos se proporciona por ejemplo en "Handbook of Adhesives", Irving Skeist, Chapman, Hall, Nueva York, 3ª edición 1990, parte 15, página 301, R. Musch *et al*, Adhesives age, Enero 2001, página 17, "Spray-Mixing Klebstoffe auf Basis Dispercoll®C für die Schaumstoff-Klebung", Información Técnica de Bayer AG, n.º KA-KR-0001d/01/05.96.

25 Por el estado de la técnica se conoce el uso de productos de ácido silícico para distintas aplicaciones. Mientras que los productos de SiO₂ sólidos se usan en muchos casos para controlar las propiedades reológicas como cargas o agentes adsorbentes, en caso de los soles de sílice domina el uso como aglutinantes de diversos materiales inorgánicos, como materiales de pulido de semiconductores o como componentes de floculación en reacciones químicas coloidales. Por ejemplo se da a conocer en el documento EP-A 0 332 928 el uso de látex de policloropreno en presencia de soles de sílice como capa de impregnación en la fabricación de elementos de protección contra incendios. En los documentos FR-2 341 537 o FR-2 210 699 se describen ácidos silícicos pirógenos en combinación con látex de policloropreno para preparar preparaciones de espuma resistentes a la llama o para mejoras del asfalto y en el documento JP-A 06256738 en combinación con copolímeros de cloropreno-ácido acrílico.

30 El objetivo de la presente invención consiste en la facilitación de una composición acuosa de adhesivo que presente una alta resistencia inicial, especialmente en estado húmedo (resistencia en húmedo) tras la aplicación sobre los sustratos que van a adherirse y el ensamblaje.

35 Se encontró que mediante una combinación de dispersiones de policloropreno y dispersiones acuosas de dióxido de silicio pueden fabricarse adhesivos que muestran una alta resistencia inicial, resistencia en húmedo y estabilidad térmica tras la adhesión.

El objeto de la presente invención es una dispersión acuosa polimérica que contiene

- 40 a) una dispersión de policloropreno con un tamaño de partícula promedio de 60 nm a 220 nm, preferentemente de 70 nm a 160 nm así como
b) una dispersión acuosa de dióxido de silicio con un diámetro de partícula de las partículas de SiO₂ de 1 nm a 400 nm, preferentemente de 5 nm a 100 nm, de manera especialmente preferente de 8 nm a 50 nm.

45 Las dispersiones de policloropreno adecuadas según la invención se preparan mediante polimerización en emulsión de cloropreno y un monómero etilénicamente insaturado que puede copolimerizarse con cloropreno en medio alcalino, tal como se da a conocer por ejemplo en los documentos WO-A 02/24825 (página 3, línea 26 – página 7, línea 4), DE-A 30 02 734 (página 8, línea 23 – página 12, línea 9) o US-A 5.773.544 (de columna 2, línea 9 a columna 4, línea 45). Se prefieren especialmente dispersiones de policloropreno que se preparan mediante polimerización continua tal como se describe por ejemplo en los documentos WO-A 02/24825, ejemplo 2 y DE 3 002734 ejemplo 6, pudiéndose variar el contenido regulador entre el 0,01% y el 0,3%.

50 Desde hace tiempo se conocen dispersiones acuosas de dióxido de silicio. Según en cada caso el procedimiento de producción se presentan con distinta estructura.

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

55 Los soles de ácido silícico son disoluciones coloidales de dióxido de silicio amorfo en agua que también se denominan soles de dióxido de silicio sin embargo de manera abreviada soles de sílice. A este respecto el dióxido de silicio se encuentra en forma de partículas esféricas y hidroxiladas en la superficie. El diámetro de partícula de las

partículas coloidales asciende por regla general de 1 nm a 200 nm, encontrándose que la superficie BET específica está correlacionada con el tamaño de partícula (determinada según el procedimiento de G.N.Sears, Analytical Chemistry vol. 28, n.º 12, 1981-1983, diciembre 1956) a 15 m²/g a 2000 m²/g. La superficie de las partículas de SiO₂ presentan una carga que se compensa por un contraion correspondiente que conduce a la estabilización de la disolución coloidal. Los soles de sílice estabilizados de manera alcalina tienen un valor de pH de 7 a 11,5 y contienen como agente de alcalinización por ejemplo cantidades bajas de Na₂O, K₂O, Li₂O, amoníaco, bases nitrogenadas orgánicas, hidróxidos de tetraalquilamonio o aluminatos alcalinos o de amonio. Los soles de sílice pueden encontrarse de manera débilmente ácida también como disoluciones coloidales semiestables. Además es posible preparar soles de sílice ajustados de manera catiónica mediante revestimiento de la superficie con Al₂(OH)₅Cl. Las concentraciones de sólido de los soles de sílice se encuentran en del 5% al 60% en peso de SiO₂.

El procedimiento de preparación de soles de sílice recorre esencialmente las etapas de producción de desalcalinizar vidrio soluble por medio de intercambio iónico, ajustar y estabilizar (la distribución de) los tamaños de partícula deseados respectivamente de las partículas de SiO₂, ajustar la concentración de SiO₂ deseada respectivamente y eventualmente modificar la superficie de las partículas de SiO₂, tal como por ejemplo con Al₂(OH)₅Cl. En ninguna de estas etapas las partículas de SiO₂ abandonan el estado disuelto de manera coloidal. Debido a ello se explica la presencia de las partículas primarias discretas con, por ejemplo, alta efectividad de aglutinante.

Por geles de sílice se entiende ácido silícico conformado o no conformado de manera coloidal de consistencia elástica a sólida con estructura de poro de holgada a apretada. El ácido silícico se encuentra en forma de poli(ácido silícico) altamente condensado. Sobre la superficie se encuentran grupos siloxano y/o silanol. La preparación de los geles de sílice se realiza a partir de vidrio soluble mediante la reacción de ácidos minerales. El tamaño de partícula primaria asciende generalmente a de 3 nm a 20 nm y la superficie específica de 250 m²/g a 1000 m²/g (según la norma DIN 66131).

Además se distingue entre ácido silícico pirógeno y ácido silícico de precipitación. En caso del procedimiento de precipitación se dispone agua y a continuación se añaden simultáneamente vidrio soluble y ácido, tal como H₂SO₄. A este respecto se producen partículas primarias coloidales que se aglomeran con reacción progresiva y se unifican dando aglomerados. La superficie específica se encuentra en de 30 m²/g a 800 m²/g (norma DIN 66131) y el tamaño de partícula primaria en de 5 nm a 100 nm. Las partículas primarias de estos ácidos silícicos que se encuentran como sólido están reticulados de manera consistente para dar aglomerados secundarios.

El ácido silícico pirógeno puede prepararse mediante hidrólisis a la llama o con ayuda del procedimiento de arco eléctrico. El procedimiento de síntesis dominante para ácidos silícicos pirógenos es la hidrólisis a la llama, en la que el tetraclorosilano se descompone en una llama de oxihidrógeno. El ácido silícico formado a este respecto es amorfo por rayos X. Los ácidos silícicos pirógenos tienen en su superficie casi libre de poros claramente menos grupos OH que el ácido silícico de precipitación. El ácido silícico pirógeno preparado mediante hidrólisis a la llama tiene una superficie específica de 50 m²/g a 600 m²/g (norma DIN 66131) y un tamaño de partícula primaria de 5 nm a 50 nm, el ácido silícico preparado mediante el procedimiento de arco eléctrico tiene una superficie específica de 25 m²/g a 300 m²/g (norma DIN 66131) y un tamaño de partícula primario de 5 nm a 500 nm.

Otros datos con respecto a la síntesis y propiedades de ácidos silícicos en forma sólida pueden sacarse por ejemplo de K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch "Industrielle Anorganische Chemie", Wiley VCH Verlag 1999, cap. 5.8.

Si para la dispersión polimérica según la invención se usa una materia prima de SiO₂ que se encuentra como sólido aislado, tal como por ejemplo ácido silícico pirógeno o precipitado, entonces se transforma ésta en una dispersión acuosa de SiO₂ mediante dispersión.

Para preparar las dispersiones de dióxido de silicio se usan aparatos de dispersión del estado de la técnica, preferentemente aquéllos que son adecuados para generar altas velocidades de cizallamiento, tales como por ejemplo ultra-turrax o discos de disolución.

Preferentemente se usan aquellas dispersiones acuosas de dióxido de silicio cuyas partículas de SiO₂ presentan un tamaño de partícula primaria de 1 nm a 400 nm, preferentemente de 5 nm a 100 nm y de manera especialmente preferente de 8 nm a 50 nm. Para el caso que se usen ácidos silícicos precipitados se muelen éstos con el fin de reducir las partículas.

Las dispersiones poliméricas según la invención preferidas son aquéllas en las que las partículas de SiO₂ de la dispersión de dióxido de silicio b) se encuentran como partículas primarias no reticuladas discretas.

Se prefiere igualmente que las partículas de SiO₂ dispongan de grupos hidroxilo en la superficie de partícula.

De manera especialmente preferente se usan como dispersiones acuosas de dióxido de silicio b) soles acuosos de ácido silícico.

Una propiedad esencial de los ácidos silícicos según la invención es su acción espesante en formulaciones de dispersiones de policloropreno que conduce a que los adhesivos así preparados formen dispersiones finamente divididas, estables a la sedimentación, puedan tratarse bien y tengan también una alta resistencia sobre sustratos

porosos que van a adherirse.

Para preparar las dispersiones poliméricas según la invención se seleccionan las proporciones cuantitativas de los componentes individuales de modo que la dispersión resultante presente un contenido en polímeros dispersos del 30% al 60% en peso, ascendiendo las proporciones de la dispersión de policloropreno (a) a del 60% al 99% en peso y de la dispersión de dióxido de silicio (b) a del 1% al 40% en peso, refiriéndose los datos de porcentaje al peso de proporciones no volátiles y añadiéndose hasta el 100% en peso.

Preferentemente, las dispersiones poliméricas según la invención contienen una proporción del 70% en peso al 98% en peso de una dispersión de policloropreno (a) y una proporción del 2% en peso al 30% en peso de una dispersión de sol de sílice (b), prefiriéndose especialmente las mezclas del 80% en peso al 93% en peso de dispersión (a) y del 20% en peso al 7% en peso de dispersión (b), refiriéndose los datos de porcentaje al peso de proporciones no volátiles y añadiéndose hasta el 100% en peso.

Las dispersiones de policloropreno pueden comprender eventualmente también otras dispersiones tales como por ejemplo dispersiones de poliacrilato, poli(cloruro de vinilideno), de polibutadieno, de poli(acetato de vinilo) o de estireno-butadieno en una proporción de hasta el 30% en peso.

Las dispersiones poliméricas según la invención contienen eventualmente otros coadyuvantes y aditivos de adhesivo. Por ejemplo pueden añadirse cargas tales como harina de cuarzo, arena de cuarzo, sulfato de bario, carbonato de calcio, creta, dolomita o talco, eventualmente junto con agentes humectantes, por ejemplo polifosfatos, tales como hexametáfosfato de sodio, ácido naftalensulfónico, sales de amonio o de sodio de poli(ácido acrílico), añadiéndose las cargas en cantidades del 10% al 60% en peso, preferentemente del 20% al 50% en peso, y los agentes humectantes en cantidades del 0,2% al 0,6% en peso, todos los datos con respecto a las proporciones no volátiles.

Otros coadyuvantes adecuados son por ejemplo agentes espesantes orgánicos que van a usarse en cantidades del 0,015 al 1% en peso, con respecto a proporciones no volátiles, tales como derivados de celulosa, alginatos, almidón, derivados de almidón, agentes espesantes de poliuretano o poli(ácido acrílico) o agentes espesantes inorgánicos que van a usarse en cantidades del 0,05% al 5% en peso, con respecto a proporciones no volátiles, tales como por ejemplo bentonitas.

Para la conservación pueden añadirse también fungicidas a la composición de adhesivo según la invención. Éstos se usan en cantidades del 0,02% al 1% en peso, con respecto a proporciones no volátiles. Ciertos fungicidas adecuados son por ejemplo derivados de fenol y cresol o compuestos de organoestaño.

Eventualmente pueden añadirse también resinas adhesivas, tales como por ejemplo resinas naturales no modificadas o modificadas tales como ésteres de colofonio resinas de hidrocarburos o resinas sintéticas tales como resinas de ftalato, a la dispersión polimérica según la invención en forma dispersa (véase por ejemplo en "Klebarze" R. Jordan, R. Hinterwaldner, pág. 75-115, Hinterwaldner Verlag Múnich 1994). Se prefieren dispersiones de resina alquifénólicas y terpenfenólicas con puntos de ablandamiento superiores a 70°C, de manera especialmente preferente superior a 110°C.

Igualmente es posible un uso de disolventes orgánicos, tales como por ejemplo tolueno, xileno, acetato de butilo, metiletilcetona, acetato de etilo, dioxano o sus mezclas o plastificantes, tales como por ejemplo aquéllos a base de adipato, ftalato o fosfato en cantidades de 0,5 partes en peso a 10 partes en peso, con respecto a proporciones no volátiles.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para preparar la dispersión polimérica según la invención, caracterizado porque la dispersión de policloropreno (a) se mezcla con la dispersión de dióxido de silicio (b) y eventualmente se añaden coadyuvantes y aditivos de adhesivo habituales.

Un procedimiento preferido para preparar las dispersiones poliméricas según la invención se caracteriza porque en primer lugar se mezcla la dispersión de policloropreno (a) con los coadyuvantes y aditivos de adhesivo y se añaden los soles de sílice (b) durante o tras el mezclado.

Preferentemente se usa como aditivo óxido de zinc u óxido de magnesio, como aceptor para cantidades bajas de ácido clorhídrico que puede separarse del polímero de cloropreno. Estos se añaden en cantidades del 0,1% al 10% en peso, preferentemente del 1% al 5% en peso, con respecto a las proporciones no volátiles y pueden hidrolizarse parcialmente en presencia de las dispersiones de policloropreno (a) o pueden contener proporciones hidrolizables. De esta manera puede elevarse la viscosidad de la dispersión polimérica y ajustarse a un nivel deseado. Esta hidrolización para ZnO se describe por ejemplo en "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8ª edición, 1924, Verlag Chemie Leipzig, volumen 32, página 134/135 y en el suplemento 32, Verlag Chemie, 1956, página 1001-1003. Para MgO por ejemplo en "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8ª edición, 1939, Verlag Chemie Berlín, volumen 27, página 12/13, 47-50, 62-64.

Sin embargo también pueden añadirse otros estabilizadores, tales como por ejemplo litargirio, o aditivos que se hidrolizan en presencia de dispersiones alcalinas de policloropreno.

Si no se desea una viscosidad superior de las dispersiones poliméricas según la invención, entonces pueden suprimirse los aditivos de ZnO o MgO sin que se influya negativamente la estabilidad de almacenamiento del producto.

- 5 La aplicación de la formulación de adhesivo puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante extensión, vertido, rasquetado, pulverización, aplicación por rodillos o inmersión. El secado de la película de adhesivo puede realizarse a temperatura ambiente o temperatura elevada hasta 220°C.

Las dispersiones poliméricas según la invención pueden usarse como adhesivo, por ejemplo para adherir cualquier sustrato de igual o distinto tipo, tal como de madera, papel, plásticos, materiales textiles, cuero, caucho o materiales inorgánicos, tales como cerámica, loza, fibra de vidrio o cemento.

10 Ejemplos

A. Sustancias usadas

Tabla 1: Dispersiones de policloropreno

Dispersión	Tipo de policloropreno	Producto
A	pH 12, cristaliza intensamente, sin gel, contenido en sólidos del 55% +/- 0,5%	Dispercoll® C 84, Bayer AG, DE
B	pH 12, cristaliza con intensidad media, contenido en gel medio, contenido en sólidos del 58% +/- 0,5%	Dispercoll® C 74, Bayer AG, DE
C	pH 12, cristaliza lentamente, sin gel, contenido en sólidos del 58% +/- 0,5%	Dispercoll® C XP 2372H Bayer AG, DE

Tabla 2: Dióxidos de silicio

Producto	Proveedor	Forma de suministro	Tipo
Ae 200 producto de ensayo	Degussa AG, Düsseldorf, DE	Dispersión al 20%	Ácido silícico pirógeno
Cab-o-sperse® GP50	Cabot GmbH, Hanau, DE	Dispersión al 20%	Ácido silícico pirógeno
Cab-o-sperse® GP53/30	Cabot GmbH, Hanau, DE	Dispersión al 20%	Ácido silícico pirógeno
Cab-o-sperse® GP/52/25	Cabot GmbH, Hanau, DE	Dispersión al 25%	Ácido silícico pirógeno
Silicasil® S	Bayer AG, Lev., DE	Sólido	Ácido silícico sintético
Silicasil® UV	Bayer AG, Lev., DE	Sólido	Ácido silícico sintético
Silicasil® MG	Bayer AG, Lev., DE	Sólido	Ácido silícico sintético
Baysikal® A	Bayer AG, Lev., DE	Sólido	Silicato de Na-Al
Baysikal® KN	Bayer AG, Lev., DE	Sólido	Silicato de Ca
Vulkasil® C	Bayer AG, Lev., DE	Sólido	Ácido silícico precipitado
Levasil® 50	H.C. Starck GmbH, Goslar, DE	Dispersión, al 30%	Sol de sílice
Levasil® 100	H.C. Starck GmbH, Goslar, DE	Dispersión, al 30%	Sol de sílice
Levasil® 200	H.C. Starck GmbH, Goslar, DE	Dispersión, al 30%	Sol de sílice
Levasil® 300	H.C. Starck GmbH, Goslar, DE	Dispersión, al 30%	Sol de sílice
Vidrio soluble	Cognis GmbH, Düsseldorf, DE	Disolución	Silicato de sodio

15

Tabla 3: Aditivos y coadyuvantes

Producto	Contenido en sólidos	Función	Fabricante
Rhenofit® DDA-EM 50	50%	Agente antienviejecimiento	Bayer AG, DE
Bayoxide® Z VP 9802	50%	Estabilizador	Borchers GmbH, DE
Dermulsene®	50%	Resina	Schenectady Europe S.A., FR

C. Procedimientos de medición

1. Determinación de la resistencia al descascarillamiento

- 20 La prueba se realizó según la norma EN 1392. Sobre dos probetas de caucho nora (caucho de estireno-butadieno, SBR) o PVC blando (30% de ftalato de dioctilo, DOP) con las dimensiones 100 x 30 mm, frisados con papel de lija (granulado = 80), se aplica una película húmeda de 100 µm de espesor de la dispersión y se airea a temperatura ambiente.

A continuación, las piezas de ensayo según:

el procedimiento A: se activan por choque y se unen durante 10 segundos con 400 kPa o

el procedimiento B: se unen sin activación durante 10 segundos con 400 kPa.

5 Se realiza una prueba de desgarre en una máquina de ensayo de tracción habitual en el comercio a temperatura ambiente. Se determinan los valores de resistencia inmediatamente tras la adhesión y tras un día.

1.1. Activación por choque

10 Las superficies adhesivas se irradian durante 4 segundos con un irradiador IR de la empresa Funk (aparato de activación por choque 2000). A este respecto se calienta la película de adhesivo en el caucho nora según en cada caso el tiempo de activación hasta 49°C, 65°C y 115°C. Una activación de 10 segundos de la película de adhesivo en la muestra de PVC blando da como resultado una temperatura de superficie de 92°C. La adhesión se realiza inmediatamente tras la activación térmica de las probetas revestidas con adhesivo, colocándose las capas de adhesivo activadas una contra la otra y presionándose en una prensa. Las probetas así fabricadas se almacenan a 23°C y humedad relativa del 50%.

2. Prueba térmica

15 Las probetas se cargan con 4 kg y se calientan en una estufa en el plazo de 30 min. hasta 40°C. A continuación se calientan las probetas con una velocidad de calentamiento lineal de 0,5°C/min. hasta 150°C. Se registra la temperatura de ablandamiento, es decir la temperatura en °C a la que falla la adhesión con la carga de 4 kg. Se realizan 5 mediciones individuales respectivamente.

3. Medición del tiempo de adhesión de contacto en poliéster/cartón (“tiempo abierto”)

20 Se dispone una lámina de poliéster y cartón blanco y se aplican las dispersiones con un aparato de estiraje de películas con una abertura de rasqueta de 0,2 mm a una anchura de 5 mm. Las bandas de poliéster dotadas de la dispersión de adhesivo se colocan en una sala climatizada a 23°C y un 50% de humedad del aire relativa. En intervalos de 12 horas se entrecruzan en cada caso dos bandas de cartón una con respecto a la otra y se cargan durante 10 segundos con un peso de 50 g. El final del tiempo de adhesión de contacto se supera entonces cuando en el ensayo de separación manual ya no existe ningún poder de contacto de las láminas o de las bandas de cartón.

Lámina de poliéster: Hostaphan Rn 75/0, espesor: 0,075 mm.
Cartón: cartón blanco, sin madera, 0,32 mm de espesor, peso 250 g/m²

4. Resistencia al descascarillamiento tras la adhesión en el procedimiento de prensado en caliente (madera de haya / PVC duro)

30 4.1. Fabricación de las probetas

35 Los adhesivos según la invención se aplican sobre una plancha de madera de haya cepillada (según la norma DIN 53-254, dimensiones: 50 x 140 x 4 mm) usando una brocha. La aplicación de adhesivo se realiza sólo en un lado de la probeta de madera de haya. La superficie de adhesivo asciende a 50 x 110 mm. Tras un tiempo de secado de 30 minutos a temperatura ambiente se aplica una segunda capa de adhesivo sobre la primera y a continuación se seca durante 60 minutos a temperatura ambiente. Tras el tiempo de secado se comprime con el lado no estructurado de una hoja para forrar de PVC duro (tipo: lámina Benelit RTF, dimensiones: 50 x 210 x 0,4) en una prensa de membrana durante 10 segundos a 400 kPa de presión eficaz y a una temperatura de ensamblaje de 90°C.

4.2. Determinación de la estabilidad térmica

40 Las probetas unidas se almacenan durante 3 días a temperatura ambiente. La estabilidad térmica se determina en una estufa Universal con regulación de temperatura automática. Para ello se fija el extremo no pegado de la probeta de madera de haya por arriba a una fijación con un tornillo de orejetas. El extremo sobresaliente de la banda de prueba de PVC se carga en un ángulo de 180° verticalmente hacia abajo con un peso de 500 g. La temperatura inicial asciende a 50°C. Respectivamente tras 1 hora se eleva la temperatura automáticamente aproximadamente a 10°C, hasta que se llega al desprendimiento total (o a la rotura por arrancamiento) de la banda de PVC de la probeta de madera.

5. Determinación de la termoestabilidad (estabilidad frente a HCl)

La prueba de las muestras de adhesivo secadas se realiza en cumplimiento con la norma DIN 53381.

Realización de la medición:

50 Las muestras (espesor de 0,1-1 mm) se cortan en una longitud de borde de aproximadamente 2-3 mm y se introducen en un tubo de ensayo de 15 cm de altura (espesor de pared de aproximadamente 0,4 cm, diámetro de

1,8 cm) hasta una altura de 5 cm. Un tubo de vidrio (longitud de 10 cm, diámetro interno 3 mm) se dota de un tapón de corcho y se introduce en el tubo de vidrio un papel indicador (papel rojo congo, longitud de 3 cm, anchura de 1 cm). El papel indicador debe presentar una distancia de 2,5 cm de la muestra. La medición realizada como doble determinación se realiza a 180°C en el baño de aceite. La medición se finaliza cuando el papel indicador cambia de color de rojo a azul.

5

D. Preparación de la composición de adhesivo a base de dispersiones de policloropreno

Tabla 4: Preparación de la formulación

Producto	Fórmula (datos en partes en peso)											
	1*	2	3	4	5*	6	7	8	9*	10	11	12*
Dispersión de policloropreno:												
A					100	100	100	100	100	100	70	70
B	100	100	100	100								
C											30	30
Tipo de dióxido de silicio (según el uso en cada caso)	---	5	10	15	---	5	10	15	---	30	30	---
Rhenofil [®] DDA-EM 50	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Bayoxide [®] Z, VP 9802	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Dermulsene [®]	30				30				30			30

*) ejemplo comparativo

Para la preparación de la formulación se dispone la dispersión de policloropreno en un vaso de precipitados. Con agitación se añaden el estabilizador, el agente anti envejecimiento, óxido de zinc (ZnO) y la resina y el dióxido de silicio. En los ejemplos posteriores se indica el tipo de dióxido de silicio usado.

10

E. Resultados

1. Determinación del tiempo de adhesión por contacto

1.1 En lámina de poliéster

15 Tipo de dióxido de silicio: Levasil[®] 300

Tabla 5: Determinación del tiempo de adhesión por contacto

N.º de ejemplo	Fórmula	Tiempo de adhesión por contacto (+ = adherido/ - = no adherido)						
		Tiempo en minutos						
		5	15	30	45	60	120	180
1*)	1	+	+	-	-	-	-	-
2	2	+	+	+	+	+	-	-
3	3	+	+	+	+	+	-	-
4	4	+	+	+	+	-	-	-
5*)	5	+	-	-	-	-	-	-
6	6	+	+	+	+	+	+	-
7	7	+	+	+	+	+	+	-
8	8	+	+	+	+	+	-	-

*) ejemplo comparativo

1.2 En cartón

Tipo de dióxido de silicio: Levasil[®] 300

20

Tabla 6: Determinación del tiempo de adhesión por contacto

N.º de ejemplo	Fórmula	Tiempo de adhesión por contacto (+ = adherido/ - * no adherido)						
		Tiempo en minutos						
		5	15	30	45	60	120	180
9*)	1	+	+	-	-	-	-	-
10	2	+	+	+	+	+	-	-
11	3	+	+	+	+	+	-	-
12	4	+	+	+	-	-	-	-
13*)	5	+	-	-	-	-	-	-
14	6	+	+	+	+	+	-	-
15	7	+	+	+	+	+	+	-
16	8	+	+	+	+	-	-	-

*) ejemplo comparativo

Tal como es evidente a partir de las dos tablas 5 y 6, la sustitución de la resina en la fórmula 1 y 5 por el sol de sílice según la invención en las fórmulas 2 a 4 así como 6 a 8 causa un claro alargamiento del tiempo de adhesión por contacto.

5

2. Ajuste de la viscosidad de las formulaciones mediante aditivos parcialmente hidrolizables

2.1 Adición de ZnO

Fórmula 10

Tabla 7: (dato de los componentes en partes en peso de dispersión)

N.º de ejemplo	Tipo de SiO ₂ = Levasil® 300	ZnO	Viscosidad (mPas)		
			Inmediatamente	30 min.	60 min.
17*)	30	0	16,4	16,9	16,6
18	30	0,5	16,4	5800	18000
19	30	1,0	17,5	8800	20600
20	30	1,5	17,5	11200	22000
21	30	2,0	17,5	11800	22500
22	30	2,5	17,8	12400	23600
23	30	3,0	17,8	12600	24000
24	30	3,5	18,0	13400	25000
25	30	4,0	18,0	13600	25600

*) ejemplo comparativo

10 2.2 Adición de distintos tipos de Levasil®

Fórmula 10

Uso de dispersión de policloropreno A o B

Tabla 8:

N.º de ejemplo	Dispersión	Levasil®	Viscosidad tras días (mPas)					
			0	1	2	7	9	
26	B	50	26	141	221	406	790	
27	B	100	21	1060	1450	2620	2920	
28	B	200	22	10000	11050	11100	12100	
29	B	300	18	16000	144000	765000	-	
			15	20	24	33		
26	B	50	1170	1120	1000	1050		
27	B	100	2900	2880	2880	3000		
28	B	200	12050	11800	11700	11900		
29	B	300	1700000	-	1760000	-		
			Viscosidad tras días (mPas)					
			0	1	4	6	11	14
30	A	50	34	323	520	540	580	630
31	A	100	120	3730	5200	6300	7300	7400
			Viscosidad tras horas (mPas)					
			0	1	2	3	4	
32	A	200	256	9950	35250	40000	79400	

33	A	300	600	16400	126000	-	-
			5	7	14	22	
32	A	200	84000	88300	520000	576000	
33	A	300	-	-	-	-	

Por las tablas 7 y 8 es evidente cómo puede elevarse la viscosidad en las formulaciones, sin adición de espesantes adicionales, y cómo puede ajustarse el nivel de viscosidad mediante la elección del tipo de sol de sílice y de la concentración de óxido de zinc parcialmente hidrolizable.

5 **3. Resistencia al descascarillamiento**

3.1 Determinación de la resistencia inicial en adhesión nora/nora

Tipo de SiO₂: Levasil®300

Tipo de ensamblaje A (ensamblaje tras activación por choque):

Tabla 9: t = tiempo abierto antes del ensamblaje

t (min.)	Resistencia al descascarillamiento inmediata de la fórmula 9 (N/mm)	Resistencia al descascarillamiento inmediata de la fórmula 10 (N/mm)
20	1,6	2,7
25	2,1	2,8
30	2,1	2,9
35	2,2	2,8
40	2,3	2,8
45	2,4	3,0
50	2,6	3,4
55	2,6	3,6
60	2,7	4,0

10

Tipo de ensamblaje B (ensamblaje sin activación por choque)

Tabla 10: t = tiempo abierto antes del ensamblaje

t (min.)	Resistencia al descascarillamiento inmediata de la fórmula 9 (N/mm)	Resistencia al descascarillamiento inmediata de la fórmula 10 (N/mm)
20	1,3	2,0
25	1,9	3,1
30	2,2	3,1
35	2,3	3,2
40	2,5	3,4
45	2,4	3,6
50	2,6	3,5
55	2,6	3,6
60	2,4	3,5

15

Las tablas 9 y 10 muestran que mediante el uso de dispersiones poliméricas según la invención pueden fabricarse adhesivos con tiempo abierto largo y alta resistencia inicial (fórmula 10). Este efecto se consigue también sin activación térmica previa de la película de adhesivo.

3.2 Determinación de la resistencia en húmedo

Ejemplo : adhesiones cuero / cuero

Tipo de SiO₂: Levasil®300

20

Tabla 11: t = tiempo abierto antes del ensamblaje

t (min.)	Resistencia al descascarillamiento inmediata de la fórmula 12 (N/mm)	Resistencia al descascarillamiento inmediata de la fórmula 11 (N/mm)
0,5	0	0,6
1	0	0,9
1,5	0	1,2
2	0	1,2
2,5	0	1,3
3	0	1,3
4	0	1,4
5	0	1,6
6	0	1,4
7	0,1	1,4
8	0,3	1,3
9	0,6	1,3
10	0,6	1,3

La tabla en 11 muestra en el ejemplo de la adhesión de cuero cómo puede elevarse claramente la resistencia en húmedo de la formulación de adhesivo (fórmula 11) en comparación con el estado de la técnica (fórmula 12) mediante la adición de sol de sílice.

5 **3.3 Medición de la resistencia al descascarillamiento en probetas de nora / nora**

Condiciones

Tiempo abierto antes del ensamblaje = 60 min.

Tipo de ensamblaje : A

Tabla 12:

Dispersión	Fórmula	Levasil®300	Resistencia al descascarillamiento (N/mm)	
			Inmediatamente	9 días
A	9	-	2,2	4,0
A	10	+	4,0	8,3

10 **4. Determinación de la estabilidad térmica en probetas de nora**

Tabla 13:

Dispersión	Fórmula	Tipo de Levasil	Estabilidad térmica (°C)
B	9	-	64,5
B	10	50	125
B	10	100	128
B	10	300	147

Tal como es evidente en las tablas 12 y 13, se elevan claramente la resistencia de las adhesiones y la estabilidad térmica de las adhesiones con respecto al estado de la técnica (fórmula 9) mediante la adición de sol de sílice.

15 **5. Medición de la resistencia al descascarillamiento y estabilidad térmica de madera / PVC**

Condición:

Temperatura de activación 110°C

Tabla 14:

Dispersión de policloropreno	Fórmula	Levasil® 50	Resistencia al descascarillamiento (N/mm)		Estabilidad térmica °C
			Inmediatamente	9 días	
A	9	-	1,8	4,0	80
A	10	+	3,0	- 6,3	120

20 De manera análoga a los resultados en las tablas 12 y 13 (adhesión de caucho SBR) pueden observarse los efectos positivos del sol de sílice en la fórmula 10 también en caso de adhesión de otros sustratos tales como madera / PVC.

6. Comparación del conjunto de propiedades de distintos dióxidos de silicio en formulaciones de adhesivo a base de dispersiones de policloropreno

Condiciones:

fórmula 10

5 material de prueba nora,

15 min. de tiempo abierto,

procedimiento de ensamblaje B (sin activación por choque)

En la fórmula 10 se seleccionó el peso de las proporciones no volátiles de los distintos tipos de dióxidos de silicio de modo que correspondiera al peso de proporciones no volátiles en caso del uso de 30 partes en peso de Levasil®.

10

Tabla 15:

Producto	Forma de suministro	Tipo	Resistencia al descascarillamiento (N/mm)		Acción de espesante*)
			Inmediatamente	6 días	
Ae 200	Dispersión	Ácido silícico pirógeno	0,8	2,1	+
Cab-o-sperse® GP50	Dispersión	Ácido silícico pirógeno	3,3	3,9	+
Cab-o-sperse® GP53/30	Dispersión	Ácido silícico pirógeno	2,7	2,2	+
Cab-o-sperse® GP/52/25	Dispersión	Ácido silícico pirógeno	2,9	3,5	+
Silicasil®S	Sólido	Ácido silícico sintético	-	-	Coag.
Silicasil®UV	Sólido	Ácido silícico sintético	-	-	Coag.
Silicasil®MG	Sólido	Ácido silícico sintético	-	-	Coag.
Baysikal®A	Sólido	Silicato de Na-Al	3,2	4,0	Sedimentación
Baysikal®KN	Sólido	Silicato de Ca	4,1	5,9	Coag.
Vulkasil®C	Sólido	Ácido silícico precipitado	2,2	3,8	-
Levasil®50	Dispersión	Sol de sílice	4,2	5,2	++
Levasil®100	Dispersión	Sol de sílice	2,5	3,6	+++
Levasil®200	Dispersión	Sol de sílice	4,8	5,6	++++
Levasil®300	Dispersión	Sol de sílice	3,9	0,7	+++++
Vidrio soluble	Disolución	Silicato de sodio	5,2	2,0	-

*) Acción espesante: - ninguna, + = poca, ++ = buena, +++ muy buena, ++++ = excelente

Una comparación de la actividad de distintos tipos de dispersiones de silicato muestra que distintos productos con dispersiones de policloropreno no forman dispersiones estables, y se coagulan o sedimentan tras un tiempo de almacenamiento corto. Esto se refiere a los ácidos silícicos sintéticos y silicatos de Na-Al. Si bien los ácidos silícicos precipitados y el silicato de sodio conducen a dispersiones estables, no actúan sin embargo de manera espesante. Los ácidos silícicos pirógenos se caracterizan por una acción ligeramente espesante, sin embargo no muestran buena resistencia al descascarillamiento en caso de adhesión en frío. Por el contrario, los soles de sílice actúan en la formulación de adhesivo de manera espesante y elevan la resistencia de la adhesión.

15

7. Influencia del sol de sílice sobre la estabilidad frente a HCl de formulaciones de adhesivo de policloropreno

20

Tabla 16:

Fórmula (sin ZnO)	Tipo de Levasil®	Estabilidad frente a HCl (min.)
9	-	75
10	50	100
10	100	130
10	200	180
10	300	240

La adición de sol de sílice causa una estabilización térmica adicional de la adhesión.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa polimérica que contiene
 - a) una dispersión de policloropreno con un tamaño de partícula promedio de 60 nm a 220 nm así como
 - b) una dispersión acuosa de dióxido de silicio con un diámetro de partícula de las partículas de SiO₂ de 1 nm a 400 nm.
- 5
2. Dispersión acuosa polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada porque** las partículas de SiO₂ ascienden a un diámetro de partícula de 50 nm a 100 nm.
3. Dispersión acuosa polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada porque** las partículas de SiO₂ ascienden a un diámetro de partícula de 8 nm a 50 nm.
- 10
4. Dispersión acuosa polimérica según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** las partículas de SiO₂ se encuentran como partículas primarias no reticuladas discretas.
5. Dispersión acuosa polimérica según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** las partículas de SiO₂ disponen de grupos hidroxilo en la superficie de partícula.
- 15
6. Dispersión acuosa polimérica según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la dispersión acuosa de dióxido de silicio b) es un sol acuoso de ácido silícico.
7. Procedimiento para preparar la dispersión polimérica según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la dispersión de policloropreno (a) se mezcla con la dispersión de dióxido de silicio (b) y eventualmente se añaden los coadyuvantes y aditivos de adhesivo habituales.
- 20
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** como aditivo se usa óxido de zinc u óxido de magnesio.
9. Uso de la dispersión polimérica según la reivindicación 1 como adhesivo.