

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 505**

51 Int. Cl.:

C08F 218/04 (2006.01)

C08F 261/04 (2006.01)

C09J 131/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2000 E 00114097 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1170311**

54 Título: **Composición de látex polimérico basado en acetato de vinilo, especialmente para adhesivos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2013

73 Titular/es:

**WACKER CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
3301 SUTTON ROAD
ADRIAN, MI 49221-9397, US**

72 Inventor/es:

**ZECHA, HELMUT;
WEISSGERBER, RUDOLF y
GEIGER, FRANK**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 397 505 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN**Composición de látex polimérico basado en acetato de vinilo, especialmente para adhesivos****5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a látices poliméricos basados en acetato de vinilo y especialmente tales látices poliméricos para su uso en adhesivos, preferiblemente adhesivos para carpintería.

10 Antecedentes de la invención

Las emulsiones poliméricas o látices poliméricos preparados mediante homo- o copolimerización en emulsión convencional de acetato de vinilo utilizando poli(alcohol vinílico) como coloide protector se utilizan ampliamente para los adhesivos. Hay varios campos de aplicación para estas emulsiones tal como en colas para madera, adhesivos para papel y embalaje (p. ej. precintado de cajas, encuadernación de libros, fabricación de bolsas, laminado de cartón), adhesivos para parquet y otros, sobre todo formulaciones adhesivas para carpintería.

Todos estos adhesivos y especialmente los adhesivos para carpintería se optimizan con respecto a varias propiedades tales como la resistencia al agua de la unión, la resistencia al calor de la unión y la fluencia de la unión. Adicionalmente, antes de la aplicación se deben cumplir varias propiedades de dispersión. Estas son la compatibilidad con coadyuvantes de formulación tales como agentes formadores de película, cargas, sales de metales; propiedades reológicas; estabilidad de almacenamiento; velocidad de endurecimiento.

Los látices poliméricos basados en acetato de vinilo de los adhesivos para madera que tienen buena resistencia al agua utilizan típicamente algún comonomero de post-entrecruzamiento funcional en la polimerización y la formulación con un catalizador después de la polimerización. Entre los agentes de post-entrecruzamiento se conocen derivados de N-alquilol de una amida de un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, tal como N-metilol acrilamida (NMA) que se prefiere para colas para madera de látex. Por ejemplo, en las Solicitudes de Patente de los Estados Unidos US-A-5.439.960 y US-A-5.391.608 se describe el uso de 0,1 a 6% de NMA basándose en el contenido total de monómero. Del mismo modo en la Solicitud de Patente Europea EP-A-0.561.221 se describe el uso de NMA de 2 a 10%.

Como catalizador para la formulación de los adhesivos para carpintería anteriores que tienen buena resistencia al agua se utilizan sales de metales solubles en agua de ácidos monobásicos tales como sales de aluminio (III), hierro (III) y/o zirconio (IV), especialmente sales de nitrato de aluminio, cloruro de hierro u oxiclورو de circonio (véanse, por ejemplo los documentos DE-26.20.738, EP-A-0.433.957, EP-A-0.501.174, EP-A-0.686.683 y US-A-5.434.216).

Otro enfoque para mejorar la resistencia al agua de las colas para madera se describe por ejemplo en los documentos EP-A-0.433.957, EP-A-0.623.661 y JP-06.322.337 cuyos documentos se refieren al uso de más comonomeros hidrófobos tales como pivalato de vinilo, maleato de diisopropilo, fumarato de diisopropilo, cloruro de vinilo o ésteres vinílicos de ácidos versáticos para este propósito.

La Solicitud de Patente de los Estados Unidos US-A-5.296.532 describe un copolímero de injerto de éster de vinilo, que comprende 2 a 12% en peso de uno o más poli(alcoholes vinílicos) y 88 a 98% en peso de una mezcla monomérica de injerto. La mezcla monomérica de injerto comprende de 5 a 50% en peso de un ácido monocarboxílico alifático saturado altamente ramificado que tiene de 9 a 10 átomos de carbono, de 50 a 95% en peso de un éster vinílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono en el residuo de éster, y de 0,01 a 4% en peso de un monómero copolimerizable polietilénicamente insaturado, tal como adipato de divinilo, cianurato de trialilo o maleato de dialilo. El copolímero de injerto puede comprender adicionalmente hasta 26% en peso de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. El documento ilustra un adhesivo para carpintería o cola para madera a base de acetato de vinilo que comprende 0,03% cianurato de trialilo.

Las Solicitudes de Patente de los Estados Unidos US-A-5.391.608 y 5.439.960 describen un procedimiento de polimerización en emulsión de dos etapas para obtener un copolímero de injerto según el cual el procedimiento de dos etapas en la primera etapa el acetato de vinilo es polimerizado en emulsión con 0,1 a 6% en peso de un monómero de post-entrecruzamiento en presencia de poli(alcohol vinílico) y en la segunda etapa el metacrilato de metilo es polimerizado en emulsión con 0,1 a 6% en peso de N-metilol acrilamida y de 0,01 a 0,5% en peso de cianurato de trialilo o el maleato de dialilo para obtener la capa exterior del polímero de injerto.

El comportamiento del adhesivo de por ejemplo una cola para madera es controlada típicamente por la cantidad de poli(alcohol vinílico), es decir, la razón de poli(alcohol vinílico) a monómero, el peso molecular del poli(alcohol vinílico) y su grado de hidrólisis, como se describe por ejemplo en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos US-A-5.434.216. Además, se pueden utilizar poli(alcoholes vinílicos) funcionalizados, p. ej., poli(alcoholes vinílicos) acetoacetilados (JP-A-06.279.644) o poli(alcoholes vinílicos) modificados con ácido itacónico (JP-A-07.11.217).

La elección del poli(alcohol vinílico) (PVOH) determina a su vez otras propiedades del látex de acetato de vinilo y por lo tanto del adhesivo obtenido, especialmente sus propiedades reológicas tales como la viscosidad y pseudoplasticidad, o la velocidad de endurecimiento. La reología dependerá por tanto principalmente de la distribución de peso molecular y del grado de hidrólisis del poli(alcohol vinílico) usado. Por ejemplo, la Solicitud de Patente Europea EP-A-0,686,683 describe la alteración de las propiedades reológicas mediante la alteración de la formulación con algún agente espesante, cambiando de ese modo la viscosidad de la fase continua.

En la Solicitud de Patente Europea EP-A-0 136 717 se describe un interpolímero de poli(alcohol vinílico)/acetato de vinilo-etileno que demuestra buenas propiedades de barrera al oxígeno como película de látex seca. El interpolímero contiene aproximadamente de 1 a 40% en peso de etileno y se prepara mediante la polimerización en emulsión acuosa de acetato de vinilo y etileno en presencia de al menos aproximadamente 15% en peso de poli(alcohol vinílico), preferiblemente más de aproximadamente 20% en peso, basándose en poli(alcohol vinílico) y acetato de vinilo, cuyo poli(alcohol vinílico) se incorporado sustancialmente al interpolímero.

El documento GB 2.125.420 describe un adhesivo sensible a la presión que comprende un sistema polimérico que tiene pegajosidad, resistencias al desgarro y adhesiva a la cizalladura excelentes. El adhesivo se forma mediante polimerización en emulsión de un éster insaturado, un ácido carboxílico insaturado y un monómero insaturado polifuncional en presencia de un sistema estabilizador que comprende un glicol terciario etoxilado acetilénico y poli(alcohol vinílico).

El documento US 4332850 describe emulsiones de etileno-acetato de vinilo que contienen de 0,5 a 10% en peso de un monómero de entrecruzamiento, y que pueden comprender un coloide protector de PVOH.

El documento FR 2351136 describe composiciones de dispersiones poliméricas acuosas basadas en acetato de vinilo que comprenden PVOH, mezclas monoméricas que comprenden acetato de vinilo, y monómeros de entrecruzamiento en cantidades de 0,01 a 5% en peso.

Ninguna de las técnicas anteriores permite un control independiente directo sencillo de estas propiedades. Por lo tanto, el objeto de la presente invención es encontrar una posibilidad para el control independiente de la pseudoplasticidad y la velocidad de endurecimiento, que a su vez permita adaptar con precisión e intencionalmente la emulsión o el látex a ciertas aplicaciones mejorando de ese modo el rendimiento de por ejemplo un adhesivo para carpintería o cola para madera.

Sin embargo, sería especialmente útil y deseable proporcionar un cierto comportamiento de pseudoplasticidad y mejorar la velocidad de endurecimiento. Al mismo tiempo, sin embargo, el nivel de viscosidad debería mantenerse más o menos sin cambios como los otros parámetros de funcionamiento útiles, creados p. ej. por el nivel de comonomero de NMA u otro comonomero y/o por el peso molecular y la distribución de hidrólisis del coloide protector de PVOH.

Breve resumen de la invención

El objeto anterior se resuelve y los inconvenientes de la técnica anterior son superados de acuerdo con un primer aspecto de la invención mediante una composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo obtenida mediante polimerización en emulsión, comprendiendo el polímero (i) PVOH, y (ii) una mezcla de monómeros, comprendiendo dicha mezcla de monómeros (a) acetato de vinilo, y (b) un monómero de pre-entrecruzamiento seleccionado entre uno o más compuestos polietilénicamente insaturados en donde dicho monómero de pre-entrecruzamiento está presente en una cantidad de 0,0002 en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómeros y que el monómero de pre-entrecruzamiento se carga inicialmente en la mezcla de reacción de polimerización.

La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo puede comprender además un monómero de post-entrecruzamiento, así como otro monómero copolimerizable seleccionado a partir de ésteres vinílicos, monómero acrílico, ácido carboxílico y etileno.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un adhesivo que comprende una composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo obtenida mediante polimerización en emulsión, comprendiendo el polímero (i) PVOH, y (ii) una mezcla de monómeros, comprendiendo dicha mezcla de monómeros (a) acetato de vinilo, y (b) un monómero de pre-entrecruzamiento seleccionado a partir de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados en donde dicho monómero de pre-entrecruzamiento está presente en una cantidad de 0,0002 en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómeros y que monómero de pre-entrecruzamiento se carga inicialmente en la mezcla de reacción de polimerización, (c) que comprende adicionalmente de manera opcional un monómero de post-entrecruzamiento, hasta 40% en peso de otros ésteres vinílicos, hasta 15% en peso de

monómero acrílico, hasta 3% en peso de ácido carboxílico insaturado, y hasta 20% en peso de etileno, estando todos los porcentajes basados en el contenido total de monómero, opcionalmente combinados con aditivos apropiados. Preferiblemente, el adhesivo es un adhesivo para carpintería.

5 De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo opcionalmente combinada con aditivos adecuados en un adhesivo, preferiblemente un adhesivo para carpintería.

Breve descripción de los dibujos

10 Las Figuras 1 y 2 son gráficos que muestran las funciones de distribución de densidad de volumen para los látices obtenidos mediante el uso de AMA y TAC como el monómero de pre-entrecruzamiento, respectivamente.

15 La Figura. 3 es un gráfico que muestra la dependencia de la pseudoplasticidad sobre el tamaño de partícula de los látices de los ejemplos 2, 4 a 7 y 9.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención se basa en el sorprendente hallazgo de que las propiedades reológicas tales como la pseudoplasticidad y la velocidad de endurecimiento de un látex polimérico basado en acetato de vinilo preparado mediante polimerización en emulsión convencional utilizando PVOH como coloide protector se pueden desplazar sin cambiar sustancialmente el nivel de viscosidad, mediante polimerización de acetato de vinilo en presencia de una pequeña cantidad (menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómero) de un monómero de pre-entrecruzamiento del tipo polietilénicamente insaturado. Otras importantes propiedades adhesivas permanecen sin cambios, mientras que la pseudoplasticidad del adhesivo obtenido a partir de la composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo disminuye ventajosamente y aumenta su velocidad de endurecimiento.

25 La presente invención de acuerdo con su primer aspecto se refiere de ese modo a una composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo obtenida mediante polimerización en emulsión, comprendiendo el polímero (i) PVOH, y (ii) una mezcla de monómeros, comprendiendo dicha mezcla de monómeros (a) acetato de vinilo, y (b) un monómero de pre-entrecruzamiento seleccionado a partir de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados en donde dicho monómero de pre-entrecruzamiento está presente en una cantidad de 0,0002 en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómeros y cuyo monómero de pre-entrecruzamiento es cargado inicialmente en la mezcla de reacción de polimerización.

30 El látex polimérico de la invención comprende acetato de vinilo como monómero base. El acetato de vinilo se usa en una cantidad de 99,9 a 60,0% en peso, basándose en el contenido total de monómero. Preferiblemente, la cantidad de acetato de vinilo utilizado está en el intervalo de 99,5 a 80% en peso.

35 Se pueden utilizar otros ésteres de vinilo usar combinados con acetato de vinilo. Los ejemplos de tales otros ésteres vinílicos son propionato de vinilo, pivalato de vinilo, laurato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, maleato de dibutilo, maleato de dioctilo, maleato de diisopropilo, fumarato de diisopropilo, ésteres vinílicos de ácidos versáticos que tienen 9 a 12, preferiblemente 9 o 10 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. La cantidad de otros ésteres vinílicos, si se utilizaran, se encuentra en el intervalo de hasta el 40,0% en peso, basándose en el contenido total de monómero, preferiblemente de 5 a 30% en peso.

40 Como se ha formulado anteriormente, el monómero o los monómeros de pre-entrecruzamiento que tienen que estar presentes durante la polimerización del monómero basado acetato de vinilo se selecciona o seleccionan a partir de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados o mezclas de tales compuestos. Preferiblemente, el monómero de pre-entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en decadieno, crotonato de vinilo, ftalato de dialilo, adipato de divinilo, metileno bis(met)acrilamida, cianurato de trialilo (TAC), di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trietilolpropano, di(met)acrilato de trietilolpropano, divinildimetilsilano, divinildietilsilano, di(met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de alilo y mezclas de los de los mismos. Más preferiblemente, el monómero de pre-entrecruzamiento se selecciona de entre metacrilato de alilo, cianurato de trialilo y mezclas de los mismos, muy preferiblemente metacrilato alilo (AMA).

45 El monómero de pre-entrecruzamiento se utiliza en una cantidad de 0,0002 en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómero. Si se utiliza en una cantidad de 0,01% en peso o más, la velocidad de endurecimiento se reduce considerablemente. Adicionalmente, si se utiliza en cantidades de 0,01% o más la ventaja de una baja pseudoplasticidad puede comenzar a desaparecer e incluso puede ser desplazada a un espesamiento por cizalla real dando como resultado una dilatación indeseable del polímero de látex o del adhesivo obtenido.

Por otro lado, el monómero de pre-entrecruzamiento de la invención se usa preferiblemente en una cantidad de al menos 0,0002% en peso basándose en el contenido total de monómero, ya que el efecto deseado de disminución de pseudoplasticidad no puede ser alcanzado de manera suficiente con cantidades más bajas, aunque todavía puede ser notable. Preferiblemente, el monómero de pre-entrecruzamiento se utiliza en una cantidad de 0,0002% en peso a menos de 0,01% en peso, basándose en el contenido total de monómero, más preferiblemente de 0,0002 a 0,009% en peso y más preferentemente 0,0005 a 0,009% en peso.

El monómero de pre-entrecruzamiento se añade al menos parcialmente, si no totalmente a la carga inicial del reactor o la mezcla de reacción de polimerización inicial de manera que el acetato de vinilo se polimeriza en su presencia desde el principio de la reacción.

El látex polimérico basado en acetato de vinilo de la invención, en particular si está diseñado para colas para madera, puede comprender adicionalmente un monómero de post-entrecruzamiento seleccionado del grupo que consiste en derivados N-alquilol de una amida de un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado y mezclas de los de los mismos. Preferiblemente, el monómero de post-entrecruzamiento se selecciona a partir del grupo que consiste en NC₁₋₃-alquilol(met)acrilamidas, preferiblemente N-metilol(met)acrilamida, NC₁₋₃-alquilolmelamidas, preferiblemente N-metilolmelamida, ácido NC₁₋₃-alquilolmelámico y sus ésteres, preferiblemente ácido N-metilolmelámico, éster de ácido N-metilol-melámico, NC₂₋₅-acilolamidas de los ácidos vinilaromáticos, NC₁₋₄-alcoximetil(met)acrilamida, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el monómero de post-entrecruzamiento es N-metilol acrilamida (NMA).

Con el término "(met)acril..." tal como se utiliza en la presente memoria se hace referencia tanto a los respectivos derivados de ácido acrílico y los derivados de ácido metacrílico. De este modo, "N-metilol(met)acrilamida" hace referencia tanto a N-metilolacrilamida como a N-metilolmetacrilamida. Los residuos de alquilo C₁₋₃ o C₁₋₄ anteriores incluyen residuos de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-, i-, y t-butilo y se pueden elegir independientemente entre sí.

El monómero de post-entrecruzamiento está comprendido preferiblemente en la composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la invención en una cantidad de 0,1 a 5,0% en peso basándose en el contenido de monómero total. El monómero de post-entrecruzamiento o mezclas de monómeros de este tipo se sabe que son esenciales para el agua suficiente y la resistencia al calor del enlace. El uso de tales reticulantes post-mezclas de monómeros o monómero tanto, se prefiere. Es, sin embargo, no es necesario para conseguir los efectos de la invención. Por lo tanto, aunque preferido, el monómero de post-entrecruzamiento no es un componente esencial de la composición de látex reivindicada.

La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la invención pueden comprender adicionalmente uno o más co-monómeros polimerizables seleccionados a partir de (a) hasta 40% en peso de otro éster vinílico, (b) hasta 15% en peso de monómero acrílico, (c) hasta 3% en peso de ácido carboxílico insaturado, y (d) hasta 20% en peso de etileno, estando todos los porcentajes basados en el contenido total de monómero.

El otro éster vinílico que se va a utilizar opcionalmente como comonómero combinado con el monómero basado en acetato de vinilo se ha descrito anteriormente. El monómero acrílico que va a estar comprendido opcionalmente en la composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la invención se puede seleccionar por ejemplo a partir del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C₁₋₈ tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo o mezclas de los mismos. El monómero acrílico se utiliza preferiblemente en una cantidad de menos de 15% en peso basándose en el contenido total de monómero, más preferiblemente en una cantidad de 1 a 10% en peso.

El ácido carboxílico insaturado anterior como el comonómero es un ácido etilénicamente insaturado y se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, sus anhídridos tales como anhídrido de ácido maleico, y mezclas de los mismos. Si se utiliza, la cantidad del ácido carboxílico etilénicamente insaturado o sus mezclas es de 0,1 a 3,0% en peso, preferiblemente de 0,5 a 2,0% en peso, basándose en el contenido total de monómero.

El composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo puede comprender adicionalmente hasta 20% en peso de etileno, preferiblemente de 1 a 20% en peso de etileno basándose en el contenido total de monómero. En una realización preferida, la composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo, que puede comprender opcionalmente el monómero de post-entrecruzamiento anterior, comprende uno o ambos de 1 a 20% en peso de etileno y 1 a 30% en peso de éster de vinilo como comonómeros copolimerizables, siempre que la cantidad total de comonómero copolimerizable no exceda de 1 a 40% en peso.

El estabilizador coloidal utilizado en las composiciones de látex polimérico basadas en acetato de vinilo de la invención es el poli(alcohol vinílico) (PVOH). Varios poli(alcoholes vinílicos) adecuados son conocidos por el experto en la técnica y son fácilmente asequibles. Es especialmente preferido un PVOH parcialmente hidrolizado que tiene un grado de hidrólisis de 60 a 99% en moles, preferiblemente de 85 a 97% en moles, más preferiblemente de 92 a

94% en moles. Sin embargo, para lograr el nivel deseado de viscosidad del látex polimérico y para permitir un buen comportamiento de adherencia de la unión, se pueden utilizar combinaciones de diferentes calidades de PVOH que poseen diferentes pesos moleculares y distribuciones de hidrólisis. El estabilizador coloidal de PVOH se usa típicamente en una cantidad de 3 a 15% en peso, basándose en el peso total de la composición, más preferiblemente de 4 a 8% en peso.

Como se ha formulado, el PVOH se elige típicamente para proporcionar un comportamiento adherente adecuado, mientras que las propiedades reológicas del adhesivo están determinadas igualmente por la elección del PVOH y son reconocidas como tales.

Hasta ahora se ha prestado poca atención al control de los tamaños de partícula o la distribución del tamaño de partícula de los látices de copolímeros de acetato vinilo estabilizados con poli(alcohol vinílico) (PVOH) adecuados para colas para madera resistentes al agua. Por otro lado, es bien conocido para el experto en la técnica que la distribución de tamaño de partícula en sí tiene una influencia significativa sobre la viscosidad y todas las propiedades reológicas, tales como comportamiento pseudoplástico. También es bien conocido que se pueden utilizar varios parámetros relacionados con la receta general o con el procedimiento de polimerización para alterar la distribución del tamaño de partícula. Sin embargo el cambio de la receta general especialmente con respecto a la PVOH usado y/o el proceso de polimerización puede ser perjudicial también para el comportamiento del adhesivo. Por ejemplo, el uso de algún emulsionante o algún electrolito para producir diferentes tamaños de partículas produciría velocidades de endurecimiento del adhesivo más lentas y menor resistencia del agua de la unión. El cambio de la cantidad y la composición del coloide protector de poli(alcohol vinílico) puede da como resultado un mayor tamaño de partícula. Sin embargo, sabiendo que se pueden utilizar las características del PVOH como una clave para controlar el comportamiento del adhesivo es muy probable que este cambio también deteriore el comportamiento del adhesivo.

La presente invención supera estos problemas ya que proporciona un ajuste independiente de la pseudoplasticidad o de velocidad de endurecimiento. Sin desear estar limitado por la teoría, se supone que esto se logra mediante un aumento de los tamaños de partículas de látex obtenido mediante la polimerización del monómero base de acetato de vinilo en presencia de 0,0002% en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómero de monómero de pre-entrecruzamiento, en el que se mantiene sorprendentemente el nivel de viscosidad a pesar de la formación de partículas más grandes.

Se sabe que las propiedades reológicas tales como el comportamiento de pseudoplasticidad por ejemplo dependen de la fracción de volumen de las partículas dispersas, de su distribución de tamaño y de la reología de la fase continua. Especialmente un aumento de los tamaños de partículas reducirán la pseudoplasticidad y por lo tanto proporcionarán un comportamiento reológico más Newtoniano. El tamaño de partícula o la distribución del tamaño de partícula del látex polimérico son controlados independientemente de acuerdo con la invención mediante el uso del monómero de pre-entrecruzamiento en una cantidad de 0,0002% en peso a menos de 0,01% en peso sin afectar a otras propiedades tales como la viscosidad. Especialmente esta reducción de la pseudoplasticidad debida a la creación de partículas más grandes y al mismo tiempo al mantenimiento de los niveles de viscosidad parecía, sin embargo, que era imposible.

Las partículas de látex polimérico se pueden co-estabilizar mediante el uso de emulsionantes, si es necesario por ejemplo para un control adicional de la viscosidad. Estos emulsionantes son conocidos para los expertos en la técnica y pueden ser incluidos como de costumbre. Preferiblemente, se pueden utilizar emulsionantes no iónicos tales como éteres de polioxietileno o alcoholes grasos, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 1,0% en peso, basándose en el contenido total de monómero.

El composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la invención se obtiene mediante polimerización en emulsión convencional. Se pueden emplear procedimientos de polimerización en emulsión por lotes o semi-lotes convencional. Principalmente por razones de seguridad y en vista de la cantidad de calor que se va a disipar, se prefiere el procedimiento por semi-lotes. En caso de un procedimiento por semi-lotes se carga inicialmente en el reactor una cierta fracción de los reactivos junto con un poco de agua, si se desea, y parte de la solución de poli(alcohol vinílico), así como la solución de emulsionante, si se utiliza.

Se requiere, sin embargo, que al menos parte, si no todo el monómero pre-entrecruzamiento se incluya en la mezcla de reacción inicial, es decir, se cargue inicialmente en el reactor. Esto asegura que el monómero base de acetato de vinilo se polimeriza en presencia del monómero de pre-entrecruzamiento desde el comienzo de la reacción.

La reacción puede comenzar mediante la alimentación de una solución acuosa del iniciador o de los componentes iniciadores. La iniciación preferida de la polimerización en emulsión de la invención se lleva a cabo mediante una reacción rédox utilizando un sistema rédox de un oxidante y un reductor en cantidades adecuadas, la cantidad de componentes iniciadores para proporcionar una conversión completa dependiendo del iniciador seleccionado del sistema rédox. Los oxidantes típicos se seleccionan del grupo de hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido

de t-butilo (tBHP), persulfatos inorgánicos tales como persulfato de sodio, persulfato de potasio y persulfato de amonio. Se pueden utilizar otros peróxidos orgánicos, ya sea solos o combinados con los mismos. Los reductores típicos son los sulfoxilatos tales como formaldehído sulfoxilato de sodio (SFS), sulfitos tales como sulfito sódico, hidrógeno sulfito sódico, ditionitos tales como ditionito de sodio, y agentes reductores orgánicos tales como ácido ascórbico y sus derivados. Las combinaciones preferidas son hidroperóxido de t-butilo y formaldehído sulfoxilato de sodio (opcionalmente en presencia de trazas de ferrosulfato de amonio), t-BHP/sulfito de sodio, t-BHP/hidrógeno sulfito de sodio, t-BHP/ditionito de sodio y t-BHP/ácido ascórbico.

Preferiblemente, la iniciación de la polimerización en emulsión se lleva a cabo mediante t-BHP/SFS en presencia de trazas de ferrosulfato de amonio. El iniciador se utiliza en cantidades adecuadas para proporcionar la conversión completa de los monómeros. En el caso del sistema de iniciación preferido se utiliza típicamente menos de 0,015% en peso de t-BHP, basándose en el contenido total de monómero, durante el curso de la polimerización y menos de 0,15% en peso de t-BHP, basándose en el contenido total de monómero, durante la post-polimerización para reducir el contenido de monómero residual por debajo de 50 ppm, basándose en la emulsión. Las razones molares de los SFS se utilizan durante el curso de la polimerización, típicamente, pero no se desea.

De este modo, el recipiente de reacción se alimenta durante un cierto período de tiempo con las fracciones restantes de los reactivos, la solución de PVOH, así como la solución de emulsionante, si se utilizara, y el agua adicional, si se necesitara. Las tasas de alimentación típicamente se mantendrán constantes durante todo el tiempo de alimentación, pero pueden variar también, si se desea. Los tiempos de reacción típicos dependen de la temperatura de reacción y se encuentran típicamente dentro del intervalo de 2 horas a 8 horas, preferiblemente 4 horas a 6 horas.

La reacción de polimerización de la invención se realiza preferiblemente a una temperatura que oscila de 50 a 90°C, preferiblemente entre 63 y 73°C, durante la mayor parte del tiempo de reacción. Se debe tener cuidado de que la mezcla apropiada de los componentes se produzca en el recipiente de reacción. La mezcla se logra por medios convencionales conocidos por el experto en la técnica. Las cargas iniciales del reactor y el procedimiento se pueden elegir según sea necesario, siempre que al menos parte del monómero de pre-entrecruzamiento se incluya en la carga inicial del reactor.

El reactor se alimenta con los componentes iniciadores durante todo el tiempo de reacción, incluso después de finalizar la introducción de los reactivos hasta que se alcanza una conversión casi completa. La tasa de alimentación de iniciador puede mantenerse constante o puede variar con el tiempo. Para la post-polimerización, que se lleva a cabo preferiblemente para reducir el contenido de monómero residual por debajo de 50 ppm basándose en el látex, se introducen en el látex soluciones más concentradas de componentes iniciadores (preferiblemente t-BHP/SFS). Finalmente el látex se enfría a temperatura ambiente.

El contenido final de sólidos del látex está preferiblemente en un intervalo de 45 a 60% en peso, basándose en látex acuoso, más preferiblemente entre 50 y 55% en peso.

La viscosidad del látex final al 50% en peso de sólidos se encontrará de entre 5.000 y 30.000 mPas, sobre todo, pero no sólo en función del tipo y la cantidad de poli(alcohol vinílico) utilizado. La viscosidad se mide utilizando un viscosímetro Brookfield a 20 rpm con un husillo de Núm. 6 a 23°C.

La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la invención obtenida de este modo se puede formular en un adhesivo por medios convencionales. Opcionalmente tal adhesivo puede comprender aditivos adecuados conocidos por el experto en la técnica. Los ejemplos de tales aditivos son agentes formadores de película; sales de metales solubles en agua de ácidos monobásicos tales como sales de aluminio, hierro y/o circonio; ácidos minerales libres tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido fosfórico o mezclas de los mismos y agentes antiespumantes .

Los adhesivos de la invención se caracterizan por una velocidad de endurecimiento preferible en el intervalo de 6,5 N/mm² o superior, la resistencia al agua apropiada, la resistencia al calor apropiada; la viscosidad apropiada y un factor de pseudoplasticidad en el intervalo de 0,1 a 0,4, calculado a partir de la viscosidad a 1 y 10 rpm a 23°C, midiéndose la viscosidad con un viscosímetro Brookfield con husillo del Núm. 6 a 23°C.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención, pero no se pretende que limiten la misma.

Ejemplos

Todos los ejemplos proporcionados a continuación fueron ejecutados en un reactor de vidrio de 3 l, equipado con medición y control electrónico de la temperatura, condensador de reflujo y bombas de dosificación para al menos

cuatro diferentes alimentaciones en paralelo. El mezclado se realizó utilizando un agitador de tipo ancla a 150 rpm, constantemente. Los ingredientes de la receta se distribuyeron entre la carga inicial del reactor, la alimentación 1, alimentación 2, alimentación 3, alimentación 4, y alimentación 5 y 6, si se aplicaran. La carga inicial del reactor se calentó y la alimentación 1 y 2 se inició a aproximadamente 55°C para iniciar la reacción. La alimentación 3 y 4 se inició a 65°C y se dosificó durante 3 horas. La temperatura de reacción se mantuvo entre 65 y 70°C durante la adición del alimentación 3 y 4. Había 70°C durante la última hora, cuando se añadieron completamente las alimentaciones 1 y 2 restantes después de completar la alimentación 3 y 4. El tiempo de reacción total fue de aproximadamente 4,5 horas. El contenido de monómero libre basado en el látex después del comienzo de la alimentación 3 y 4 fue controlado mediante las velocidades de adición apropiadas para los alimentaciones 1, 2, 3, y 4 para que se encontrara entre 5 y 15%. Las alimentaciones 5 y 6, si se aplicaran, se añaden después de que se hayan completado las alimentaciones 1 y 2.

Ejemplo 1 (Comparación A)

15 Adhesivo de acetato de vinilo/VeoVa9/NMA sin monómero polietilénicamente insaturado

La carga inicial del reactor consistió en 34,93 partes de una solución al 10% de PVOH, teniendo el PVOH un grado de hidrólisis de 92% y una viscosidad de la solución de 25 mPas a 23°C para una solución al 4%, 11,44 partes de una solución de monómero que contenía 90% de VAC y 10% de VeoVa9 (este último es un producto comercial de Shell), 0,23 partes de una solución al 1% de ferrosulfato de amonio y 0,31 partes de agua.

La alimentación 1 consistió en 5,84 partes de una solución tBHP al 1% y la alimentación 2 de 5,84 partes de una solución de SFS al 1,7%. El suministro 3 consistió en 34,32 partes de solución de monómero que contenía 90% de VAC y 10% de VeoVa9, y la alimentación 4 de 1,21 partes de una solución de NMA al 48% junto con 5,88 partes de agua.

No se aplicaron otras alimentaciones. El látex resultante (100 partes) proporciona un contenido de sólidos de 50% para una conversión de monómero de 100%. La reacción se ejecutó como se indica más arriba.

30 Ejemplo 2 (Comparación B)

Pegamento para madera de acetato de vinilo/NMA sin monómero polietilénicamente insaturado

La carga inicial del reactor consistió en 34,93 partes de solución de PVOH al 10%, 11,44 partes de monómero VAC, 0,23 partes de una solución al 1% de Ferrosulfato de amonio y 0,31 partes de agua.

La alimentación 1 consistió en 5,83 partes de una solución de BHP al 0,1% y la alimentación 2 de 5,83 partes de una solución al 0,17% de SFS. La alimentación 3 consistió en 34,32 partes de monómero VAC y la alimentación 4 de 1,21 partes de una solución de NMA al 48% junto con 4,48 partes de agua. La alimentación 5 consistió en 0,53 partes de una solución de TBHP al 10% y la alimentación 6 de 0,89 partes de una solución al 10% de SFS.

El látex resultante (100 partes) proporciona un contenido de sólidos de 50% para una conversión de monómero de 100%. La reacción se ejecutó como se indica más arriba.

45 Ejemplo 3

Adhesivo de acetato de vinilo/VeoVa/NMA con 50 ppm de TAC

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron a la carga inicial del reactor 50 partes por millón (ppm) de monómero de cianurato de trialilo (TAC), basándose en el monómero total.

Ejemplo 4

Cola para madera de acetato de vinilo/NMA con 10 ppm de AMA

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la excepción de que se añadieron a la carga inicial del reactor 10 ppm de metacrilato de alilo (AMA), basándose en el monómero total.

60 Ejemplo 5

Pegamento para madera de acetato de vinilo/NMA con 50 ppm de AMA

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la excepción de que se añadieron a la carga inicial del reactor 50 ppm de metacrilato de alilo (AMA), basándose en el monómero total.

Ejemplo 6**Pegamento para madera de acetato de vinilo/NMA con 75 ppm de AMA**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la excepción de que se añadieron a la carga inicial del reactor 75 ppm de metacrilato de alilo (AMA), basándose en el monómero total.

Ejemplo 7**Pegamento para madera de acetato de vinilo/NMA con 90 ppm de AMA**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la excepción de que se añadieron a la carga inicial del reactor 90 ppm de metacrilato de alilo (AMA), basándose en el monómero total.

Ejemplo 8 (Comparación C)**Adhesivo de acetato de vinilo/VeoVa/NMA con 300 ppm de TAC**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron a la carga inicial del reactor 11,3 partes de la solución de monómero que tenía la siguiente composición: 80% de VAC, y 20% de VeoVa9. La misma composición de monómeros se aplicó en la alimentación 3. Adicionalmente, se añadieron a la carga inicial del reactor 300 ppm de cianurato de trialilo (TAC) basándose en el monómero total.

Ejemplo 9 (Comparación D)**Pegamento para madera de acetato de vinilo/NMA con 300 ppm de AMA**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la excepción de que se añadieron a la carga inicial del reactor 300 ppm de metacrilato de alilo (AMA), basándose en el monómero total.

Métodos de Ensayo**Tamaño de la Partícula de Látex**

Las distribuciones de tamaño de la partícula de látex se obtuvieron utilizando el Coulter LS230 (Coulter Corporation, Miami, Florida 33196) para las muestras de látex diluidas apropiadas. Los resultados proporcionados más abajo hacen referencia a la función de distribución de densidad de volumen del tamaño de partícula (Figuras 1 y 2) y al valor medio o central de la función de distribución de volumen $X_{3,50}$ (Tabla 1).

Viscosidad del Látex y Pseudoplasticidad

La viscosidad del látex se midió utilizando un viscosímetro Brookfield con husillo del Núm. 6. Los datos de viscosidad se tomaron para 1, 10 y 20 rpm. Como de costumbre se proporciona la viscosidad del látex para 20 rpm (Bf 20) en mPas. Para caracterizar el comportamiento no newtoniano se calcula un factor de pseudoplasticidad SF a partir de la viscosidad a 1 y 10 rpm: $SF = (BF1/BF10) - 1$. Todas las mediciones se realizaron para muestras almacenadas a una temperatura de 23°C.

Formulación de Adhesivo para Carpintería

Los látices base, que se polimerizaron como se indicó anteriormente, se formularon para proporcionar la formulación de adhesivo para carpintería. Se utilizó acetato de butildiglicol como un agente formador de película (2,6 partes por 100 partes de látex) y se utilizó hidrato de cloruro de aluminio como catalizador (3,5 partes de una solución al 50% para 100 partes de emulsión). La mezcla de los componentes se realizó a temperatura ambiente. El encolado de los especímenes de madera se ejecutó dentro de 1 a 5 días después de la finalizar formulación.

Fuerza de Adherencia de acuerdo con DIN EN 204/205

Las muestras de ensayo se produjeron de acuerdo con DIN EN 205. Para este propósito se unieron entre sí pares de paneles de madera de haya, cada uno de 5 mm de espesor, 130 mm de ancho y 600 mm de largo, con la formulación de adhesivo que se iba a someter a ensayo bajo una presión distribuida uniformemente sobre el área de unión y se almacenaron de acuerdo con DIN EN 204: Para las pruebas de rendimiento para la asignación al grupo D3, los especímenes, después del encolado, se almacenaron bajo condiciones climáticas normalizadas (23°C, 50% de humedad atmosférica) durante 7 días y después se almacenaron en agua fría a 23°C durante 4 días. Después de

este almacenamiento, los paneles unidos se dividieron en especímenes de ensayo que medían cada uno 150 mm de longitud. Estos especímenes de ensayo se siguieron para determinar la resistencia de la unión en el ensayo de resistencia a la tracción, en donde los especímenes unidos se separaron utilizando una máquina de ensayo de tracción a una velocidad de tracción de 50 mm/min y se tensaron hasta que se rompieron. Se determinó la fuerza máxima F_{max} que se produjo tras la fractura. La resistencia de la unión (valor D3) se calcula de acuerdo con DIN EN 205 a partir de F_{max}/A , donde A es el área de ensayo unida. Para cumplir con los requisitos de rendimiento del grupo D3 esta resistencia de la unión tiene que ser $D3 \geq 2 \text{ N/mm}^2$.

Prueba de Estabilidad térmica de acuerdo con WATT 91

Como especímenes de ensayo se unieron entre sí paneles de madera de haya cada mm 5 mm de espesor, 125 mm de ancho y 325 de largo utilizando la dispersión de adhesivo sometida a ensayo, a una presión distribuida uniformemente sobre el área de unión. Después del almacenamiento, los paneles unidos se dividieron en especímenes de ensayo que medían cada uno 150 mm de longitud y 20 mm de ancho. Después de preparar las muestras de ensayo, éstas se almacenaron a una temperatura de 80°C en un horno precalentado a 80°C. Directamente después del almacenamiento en caliente, se determinó la estabilidad térmica o resistencia al calor en el ensayo de resistencia a la tracción DIN EN 205, en donde los especímenes de ensayo unidos se separaron utilizando una máquina de ensayo de tracción a una velocidad de tracción de 50 mm/min y se tensaron hasta que se rompieron. Se determinó la fuerza máxima F_{max} que se produjo hasta la fractura. La resistencia al calor WATT 91 se calcula a partir de F_{max}/A , donde A es el área de ensayo unida. Para cumplir con los requisitos de una cola de alto rendimiento la resistencia al calor tiene que ser $\geq 7,0 \text{ N/mm}^2$.

Prueba de las Propiedades de Endurecimiento

De una manera similar al procedimiento para someter a ensayo la resistencia de unión, los pares de paneles de roble de 5 mm de espesor, 20 mm de ancho y 150 mm de longitud cada uno se unieron entre sí utilizando las dispersiones de adhesivo que se iban a someter a ensayo, con una presión que se distribuyó uniformemente sobre el área de unión, y se determinó la resistencia de la unión en el ensayo de resistencia a la tracción después de un tiempo de endurecimiento de 20 minutos, después de lo cual los especímenes de ensayo unidos se separaron utilizando una máquina de ensayo de tracción a una velocidad de tracción de 50 mm/min y se tensaron hasta se rompieron. Se determinó la fuerza máxima F_{max} que se produjo tras la fractura, y se utilizó para determinar la resistencia de la unión en el tiempo de endurecimiento como una medida para el ajuste de la velocidad F_{max}/A , donde A es el área de ensayo unida. Para cumplir con los requisitos de una cola de endurecimiento rápido de alto rendimiento la velocidad de endurecimiento tiene que ser $\geq 6,5 \text{ N/mm}^2$.

Resultados

En la Tabla 1 se resumen los resultados de los nueve productos producidos por las recetas dadas anteriormente. Además, la Figura 1 ilustra las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas a partir de mediciones utilizando el Coulter LS230 para los ejemplos 2, 5, 6 y 7 utilizando AMA como el monómero de pre-entrecruzamiento. La Figura 2 proporciona las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para los Ejemplos 1 y 3 utilizando TAC como monómero de pre-entrecruzamiento.

Resulta evidente a partir de estos resultados que el uso de pequeñas cantidades de un agente de pre-entrecruzamiento (menos de 0,01% basándose en el monómero total) permite un aumento de tamaño final de la partícula de látex, una disminución de la pseudoplasticidad y un aumento de la velocidad de endurecimiento. Otras propiedades importantes de los adhesivos para carpintería, tales como la viscosidad (Bf 20), la resistencia al agua (valor D3) y resistencia al calor (WATT 91) no se modifican dentro de la reproducibilidad experimental. Cuando se utilizan agentes de pre-entrecruzamiento en cantidades por encima de 0,01% (ejemplos 8 y 9) la velocidad de endurecimiento se reduce considerablemente, mientras que la pseudoplasticidad se vuelve demasiado baja. Esto se demuestra especialmente mediante el ejemplo 8 para el cual el valor de SF negativo indica cierto comportamiento dilatante o dilatación. Como se puede observar a partir de los Ejemplos 4 a 7 los efectos son dependientes de la dosis con tendencia contracorriente para el tamaño de partícula y la pseudoplasticidad.

La comparación de los resultados para los ejemplos 3 y 4 así como para los ejemplos 8 y 9 proporciona la conclusión de que el TAC tri-funcional es más eficaz para reducir el tamaño de partícula y por lo tanto la pseudoplasticidad en comparación con el AMA bi-funcional.

La Figura 1 muestra la distribución de tamaño de partícula para los ejemplos 2 (para comparación), 4, 5, 6 y 7 tal como se obtienen a partir de mediciones utilizando el Coulter LS230. Como se puede observar en el gráfico, el látex polimérico del ejemplo comparativo 2 tiene una moda del tamaño de partícula por debajo de 1 micrómetro. En contraste con esto, los látices poliméricos de la invención (ejemplos 4, 5, 6, y 7) tienen una moda del tamaño de partícula por encima de 1 micrómetro, lo que muestra un aumento considerable del tamaño de partícula para los látices poliméricos de la invención. La misma comparación se hace en la Figura 2 para el ejemplo comparativo 1 y el

ES 2 397 505 T3

ejemplo de la invención 3 utilizando TAC. La Figura 3 muestra la disminución de pseudoplasticidad con el aumento del tamaño de partícula X3,50 para los ejemplos 2, 4, 5, 6, 7 y 9 lo que indica una fuerte correlación (coeficiente de correlación $R^2= 0,95$), mientras que la viscosidad (Bf 20) se mantiene más o menos inalterable.

Ejemplo	Pre-monómero de entrecruzamiento	Cantidad de monómero de pre-entrecruzamiento	Tamaño de partícula, X3,50	viscosidad Bf20	pseudo-plasticidad, SF	velocidad de endurecimiento N/mm ²	resistencia al agua, D3, N/mm ²	resistencia al calor, WATT 91, N/mm ²
		(ppm)	nm	mPas				
1	-	-	776	16 500	0,61	<u>6,9</u>	<u>3,6</u>	7,5
2	-	-	683	16 950	0,75	7,2	3,2	7,0
3	TAC	<u>10</u>	1141	15 250	0,28	6,7	<u>3,5</u>	7,6
4	AMA	10	879	16500	<u>0,38</u>	7,3	3,1	7,2
5	AMA	50	1241	15900	0,22	7,6	2,9	7,3
6	AMA	75	1409	16250	0,16	7,1	3,4	7,4
7	AMA	90	1482	15750	0,11	7,8	3,2	7,6
8	TAC	<u>300</u>	<u>2654</u>	17150	<u>-0,12</u>	4,5	<u>3,7</u>	7,5
9	AMA	300	1602	16750	0,06	5,2	3,2	7,2

5

REIVINDICACIONES

1. Un composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo obtenida mediante polimerización en emulsión, comprendiendo el polímero
- 5 (i) PVOH, y
(ii) una mezcla de monómeros, comprendiendo dicha mezcla de monómeros
- acetato de vinilo, y
- un monómero de pre-entrecruzamiento seleccionado a partir de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados, en donde dicho monómero de pre-entrecruzamiento está presente en una cantidad de
10 0,0002% en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómero y cuyo monómero de pre-entrecruzamiento es cargado inicialmente en la mezcla de reacción de polimerización.
2. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 1, en donde el monómero de pre-entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en decadieno, crotonato de vinilo, ftalato de dialilo, adipato de divinilo, metileno-bis(met)acrilamida, cianurato de trialilo, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, tri-(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trietilolpropano, di(met)acrilato de trietilolpropano, divinildimetilsilano, di(met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de alilo y mezclas de los mismos.
- 15 3. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 2, en donde el monómero de pre-entrecruzamiento se selecciona entre metacrilato de alilo, cianurato de trialilo y sus mezclas.
- 20 4. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un monómero de post-entrecruzamiento seleccionado del grupo que consiste en derivados de N-alquilol de una amida de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y mezclas de los mismos.
- 25 5. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 4, en donde el monómero de post-entrecruzamiento se selecciona entre el grupo que consiste en NC₁₋₃-alquilol (met)acrilamidas, NC₁₋₃-alquilol melamida, ácido o éster NC₁₋₃-alquilol melámico, NC₂₋₅-acilol amidas de ácidos vinilaromáticos, NC₁₋₄-alcoximetil (met)acrilamida, y mezclas de los mismos.
- 30 6. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 5, en donde el monómero de post-entrecruzamiento es N-metilol acrilamida.
- 35 7. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el monómero de post-entrecruzamiento está comprendido en una cantidad de 0,1 a 5,0% en peso basándose en el contenido total de monómero.
- 40 8. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente uno o más comonómeros copolimerizables seleccionados entre
- hasta 40% en peso de otro éster vinílico,
- hasta 15% en peso de monómero acrílico,
- hasta 3% en peso de ácido carboxílico insaturado, y
45 - hasta 20% en peso de etileno,
estando basados todos los porcentajes en el contenido total de monómero.
9. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 8, que comprende uno o ambos de etileno de 1 a 20% en peso y de éster vinílico de 1 a 30% en peso como comonómero copolimerizable, siempre que la cantidad total de comonómero copolimerizable no exceda de 1 a 40% en peso.
- 50 10. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de una de las reivindicaciones anteriores que comprende de 3 a 15% en peso de PVOH.
11. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 10, en donde el PVOH tiene un grado de hidrólisis de 85 a 97% en moles.
- 55 12. Una composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de una de las reivindicaciones anteriores obtenida mediante polimerización en emulsión, comprendiendo el polímero
(i) PVOH, y
60 (ii) una mezcla de monómeros, comprendiendo dicha mezcla de monómeros
- acetato de vinilo,
- monómero de pre-entrecruzamiento seleccionado a partir de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados en donde dicho monómero de pre-entrecruzamiento está presente en una cantidad de 0,0002%

en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómero, y cuyo monómero de pre-entrecruzamiento es cargado inicialmente en la mezcla de reacción de polimerización, y
 - un monómero de post-entrecruzamiento en una cantidad de 0,1 a 5,0% en peso, basándose en el contenido total de monómero.

5 13. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de la reivindicación 12, en donde el monómero de entrecruzamiento es pre-AMA o TAC, y el monómero de post-entrecruzamiento es NMA.

10 14. La composición polimérica basada en acetato de vinilo de la reivindicación 13, en donde el PVOH tiene un grado de hidrólisis de 85 a 97% en moles.

15 15. La composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende adicionalmente uno o más comonómeros copolimerizables seleccionados de
 - hasta 40% en peso de otro éster vinílico,
 - hasta 15% en peso de monómero (met)acrílico,
 - hasta 3% en peso de ácido carboxílico insaturado, y
 - hasta 20% en peso de etileno, estando basados todos los porcentajes en el contenido total de monómero.

20 16. Un adhesivo que comprende una composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo obtenida mediante polimerización en emulsión, comprendiendo el polímero
 (I) PVOH, y
 (II) una mezcla de monómeros, comprendiendo dicha mezcla de monómeros
 - acetato de vinilo, y
 - un monómero de pre-entrecruzamiento seleccionado a partir de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados, en donde dicho monómero de pre-entrecruzamiento está presente en una cantidad de
 25 0,0002% en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómero, y cuyo monómero de pre-entrecruzamiento es cargado inicialmente en la mezcla de reacción de polimerización,
 - comprendiendo opcionalmente adicionalmente: un monómero de post-entrecruzamiento, hasta 40% en peso de otro éster vinílico, hasta 15% en peso de monómero (met)acrílico, hasta 3% en peso de ácido
 30 carboxílico insaturado, y hasta 20% en peso de etileno, estando basados todos los porcentajes en el contenido total de monómero,
 combinados opcionalmente con aditivos apropiados.

35 17. El adhesivo de la reivindicación 16 que es un adhesivo para carpintería.

40 18. El uso de una composición de látex polimérico basada en acetato de vinilo obtenido mediante polimerización en emulsión, comprendiendo el polímero
 (I) PVOH, y
 (II) una mezcla de monómeros, comprendiendo dicha mezcla de monómeros
 - Acetato de vinilo, y
 - Un monómero de pre-entrecruzamiento seleccionado a partir de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados en donde dicho monómero de pre-entrecruzamiento está presente en una cantidad de 0,0002%
 45 en peso a menos de 0,01% en peso basándose en el contenido total de monómero, y que monómero de pre-entrecruzamiento es inicialmente a la mezcla de reacción de polimerización,
 además opcionalmente comprende: un monómero de post-entrecruzamiento, hasta el 40% en peso de otro éster vinílico, hasta 15% en peso de monómero (met)acrílico, de hasta 3% en peso de ácido carboxílico insaturado, y hasta 20% en peso de etileno, estando todos los porcentajes basados en el contenido total de monómero,
 50 opcionalmente en combinación con aditivos adecuados en un adhesivo.

19. El uso de acuerdo con la reivindicación 18 en donde el adhesivo es un adhesivo para carpintería.

55 20. En un látex polimérico basado en acetato de vinilo adecuado para su uso en la formulación de una cola para madera en la que una mezcla de monómeros que consta de acetato de vinilo y N-metilol acrilamida, se polimerizan en presencia de coloide protector de poli(alcohol vinílico), comprendiendo la mejora la incorporación de metacrilato de alilo o cianurato de triálilo a la mezcla de monómeros en una cantidad de 2 a 90 ppm.

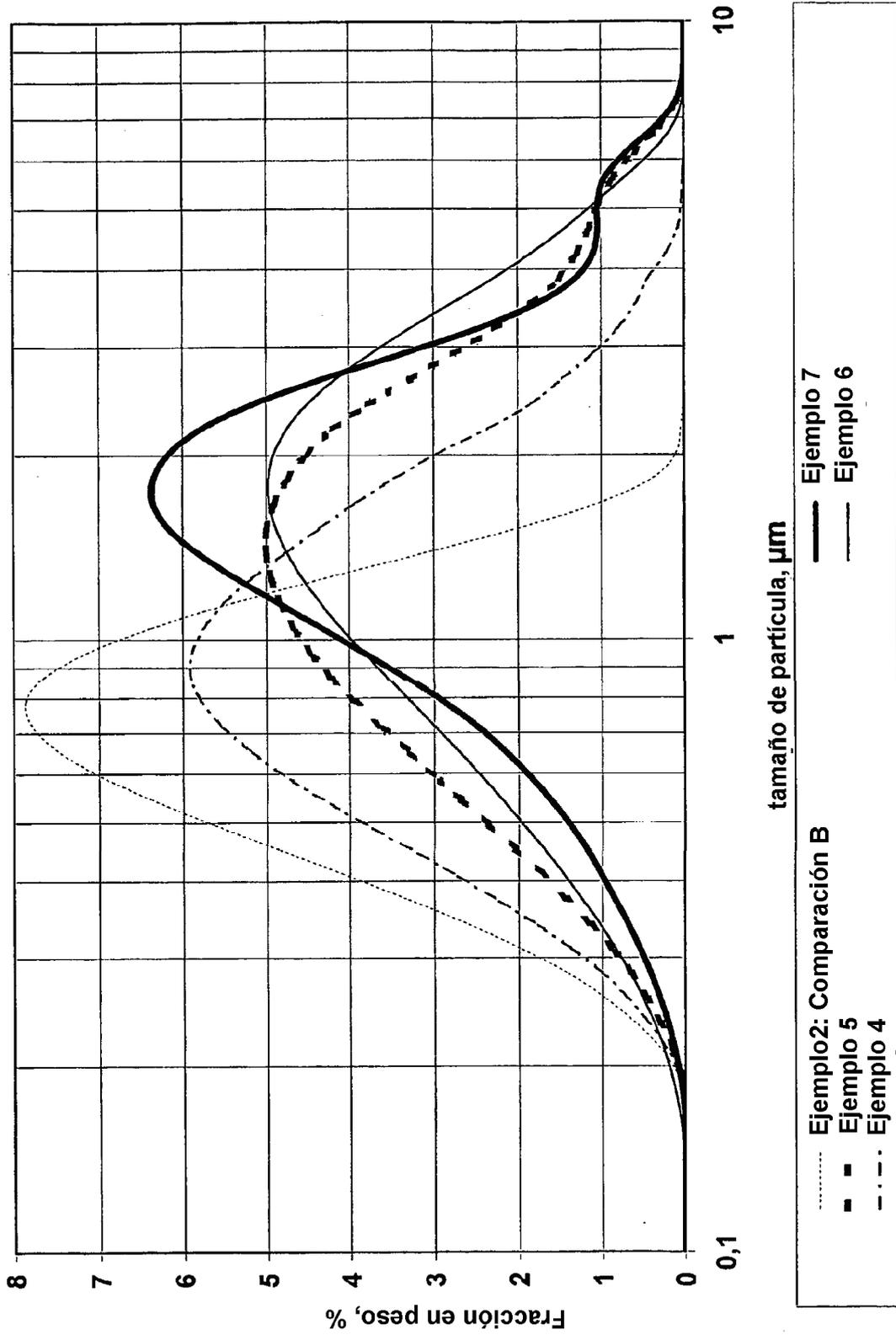


Figura 1

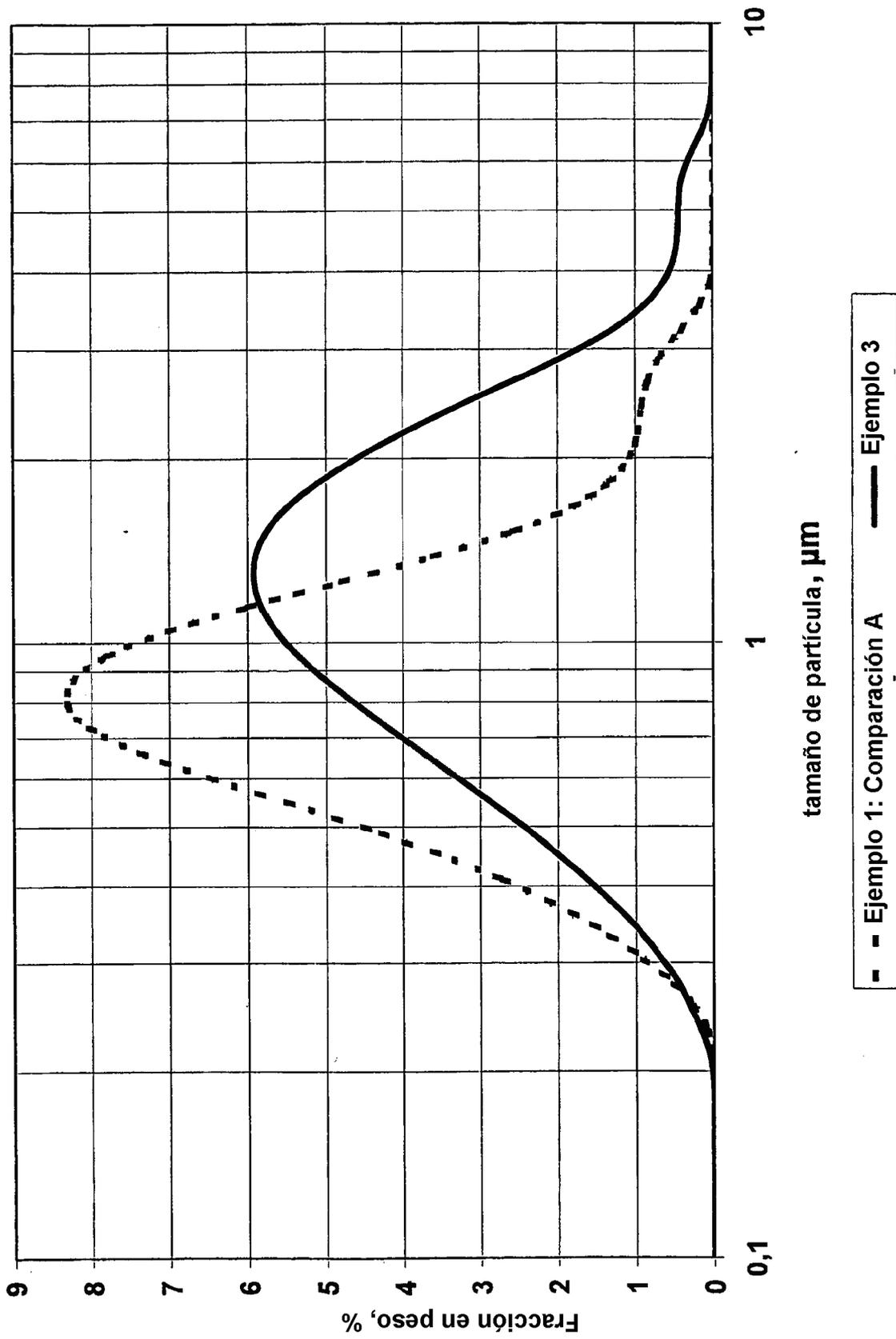


Figura 2

Figura 3

