

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 979**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2010 E 10713318 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 2406340**

54 Título: **Composición adhesiva mejorada**

30 Prioridad:

10.03.2009 EP 09154750

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

04.07.2013

73 Titular/es:

**C-IP S.A. (100.0%)
16 Avenue Pasteur
2310 Luxembourg , LU**

72 Inventor/es:

**CEULEMANS, OLIVIER y
CEULEMANS, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 410 979 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva mejorada

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende al menos un adhesivo y al menos un modificador de reología, de acuerdo con el preámbulo de la primera reivindicación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las composiciones adhesivas de acuerdo con este preámbulo encuentran aplicación, entre otras, en la fabricación de cartón ondulado, que es un material multiestratificado en el que hojas de cartón ondulado se adhieren a cartones planos u hojas de papel. La adhesión del cartón ondulado a la hoja plana se logra mediante la aplicación de una tira de un adhesivo en la parte superior de las ondas, sometiendo después las ondas a más o menos presión. Los adhesivos a base de almidón acuoso son muy populares en la producción de cartón ondulado, aunque su uso es, con frecuencia, económicamente poco atractivo debido a que la típica etapa de secado posterior consume energía. Otras aplicaciones de adhesivos a base de almidón incluyen la fabricación de papel o cartón laminado.

15 El documento WO 2005/007765 describe una composición adhesiva adecuada para la producción de cartón ondulado, que contiene un homopolímero de ácido acrílico o metacrílico y/o un copolímero de ácido acrílico o metacrílico con al menos un acrilato de alquilo, entrecruzado con un monómero de vinilideno polifuncional, como aditivo. El aditivo imparte propiedadesseudoplásticas a la composición adhesiva, cuya viscosidad se puede aumentar o disminuir de forma reversible, afectando a las propiedades adhesivas únicamente en un grado mínimo. Cuando se suministra el adhesivo bajo presión en la parte superior de las ondas del cartón ondulado, disminuye la viscosidad del adhesivo y se aplica una capa adhesiva con grosor reducido. La viscosidad inicial se restituye prácticamente de forma inmediata tras la retirada de las fuerzas de cizalla, lo que evita que el adhesivo fluya y reduce la penetración del adhesivo en el cartón/papel, manteniendo la penetración del agua a un nivel suficiente y reduciendo al mínimo el riesgo de formación de grietas en el cartón ondulado. La incorporación del aditivo en un adhesivo a base de almidón acuoso se realiza normalmente diluyendo primero el aditivo con almidón o un óxido inorgánico inerte y, a continuación, incorporando el aditivo diluido en la composición adhesiva. La incorporación del aditivo del documento WO 2005/007765 en adhesivos a base de poliuretano requiere normalmente el procesamiento previo del adhesivo en una composición compatible de poliuretano.

Así, existe una necesidad de un modificador de reología que presente buena compatibilidad y miscibilidad con una mayor diversidad de adhesivos, sin necesidad de procesamiento previo intenso para proporcionar compatibilidad.

30 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que sea adecuada para utilizarse con una amplia diversidad de adhesivos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención esto se consigue con una composición adhesiva que presenta las características técnicas de la parte caracterizadora de la primera reivindicación.

35 A esto, la composición adhesiva de esta invención se caracteriza porque la composición adhesiva contiene un aditivo como modificador de reología que es un copolímero cuyos monómeros comprenden:

(i) un éster alquílico de un ácido monocarboxílico insaturado de la fórmula $CH_2=CR-COOH$ en la que R es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, un radical alquilo, arilo o alquilarilo monovalente, un radical cicloalquilo monovalente, y un grupo alcoxi, haloalquilo o cianoalquilo, y

40 (ii) un acrilato o metacrilato de alquilo C_5-C_{35} alcoxilado o una mezcla de dos o más de los mismos.

De forma preferida, los monómeros del copolímero comprenden adicionalmente como bloque de construcción (iii) un ácido monocarboxílico insaturado, tal como ácido crotonico o cinámico, pero preferiblemente de la fórmula $CH_2=CR-COOH$, en la que R tiene el mismo significado que en (i).

45 En otra realización, los monómeros del copolímero comprenden además como bloque de construcción (iv) un ácido policarboxílico insaturado, tal como ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, o preferiblemente un éster de los mismos. Preferiblemente este bloque de construcción es un diéster de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, más preferiblemente de ácido maleico o su anhídrido, que tiene la fórmula $A_2-O-CO-CH=CH-CO-O-A_3$, por lo que A2 y A3 son grupos hidrocarbonados C_1-C_{35} seleccionados individualmente, que comprenden preferiblemente al menos 4 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 8 átomos de carbono.

50 Preferiblemente, el éster alquílico es un éster de alquilo C_1-C_4 de un ácido monocarboxílico insaturado de la fórmula $CH_2=CR-COOH$.

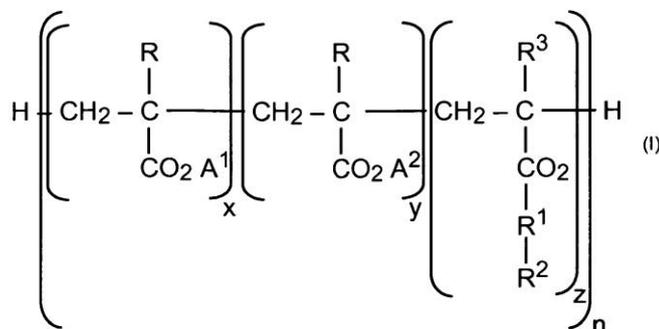
En el presente documento, el acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado preferido en (ii) es un acrilato o metacrilato

de alquilo C₂₀-C₂₅ alcoxilado.

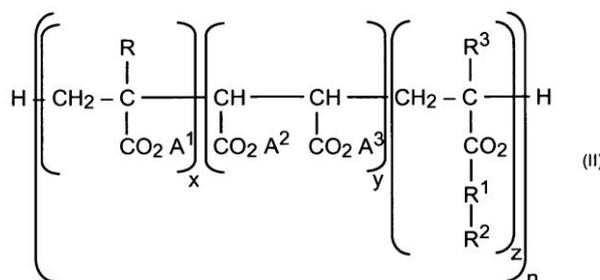
El ácido monocarboxílico insaturado en (i) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido acrílico y ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

5 En otra realización, el ácido monocarboxílico insaturado en (iii) se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico y ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

Un copolímero preferido de acuerdo con la presente invención puede ser un copolímero que tiene la fórmula (I)



En otra realización, el copolímero de acuerdo con la presente invención es un copolímero que tiene la fórmula (II).



10 En las fórmulas (I) y (II), z es al menos 1, (x + y) : z varía de 4:1 a 1000:1, preferiblemente de 6:1 a 250:1, donde las unidades de monómero pueden estar en orden aleatorio, y preferiblemente variar de 0 hasta un máximo igual al valor de x; n es al menos 1, y además

- R tiene el significado especificado en el presente documento antes en (i);
- R¹ representa de 1 a 50 grupos alquilenoxi seleccionados de forma independiente, 15 preferiblemente grupos óxido de etileno u óxido de propileno;
- R² representa un grupo hidrocarbonado C₅-C₃₅; preferiblemente alquilo saturado pero que posiblemente contiene un grupo fenilo, en cuyo caso es preferible que R² represente un grupo nonilfenilo o dodecilfenilo;
- R³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente H o CH₃;
- A¹, A² y A³ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos alquilo, 20 preferiblemente grupos alquilo C₁-C₄.

25 El modificador de reología reivindicado presenta la ventaja de que, como tal, es miscible con agua y no requiere un procesamiento previo extenso antes de que presente compatibilidad con el agua. Como resultado, el aditivo como tal se puede incorporar en las composiciones adhesivas que contienen agua, o se puede diluir primero con agua, antes de ser incorporado a la composición adhesiva.

30 La miscibilidad del aditivo con agua es una ventaja particular en la producción de cartón ondulado o laminado, donde el aditivo puede mezclarse ahora con el adhesivo en el momento en el que se use la composición adhesiva, es decir, poco antes de la aplicación. Una pequeña bomba de dosificación puede ser suficiente para el suministro del aditivo, incluso en forma diluida, al adhesivo, mientras que los sistemas de la técnica anterior tienden a usar sistemas de suministro relativamente grandes y complejos para permitir el suministro del aditivo después de ser diluido en almidón sólido.

El copolímero de acuerdo con las fórmulas (I) o (II) anteriores representa polímeros con una estructura principal

hidrófila y cadenas laterales que tienen un carácter más hidrófobo. Sin quedar limitados por la teoría, los autores de la presente invención creen que estas características hacen al copolímero especialmente adecuado para la presente invención con el fin de conseguir la compatibilidad deseada con la amplia gama de sistemas adhesivos descritos en el presente documento.

- 5 Puesto que la dilución del aditivo con almidón puede obviarse en el contexto de la presente invención, se puede reducir el contenido de sólidos de la composición adhesiva, lo cual es importante cuando se procesa la composición en términos de minimizar el riesgo de aparición de obstrucciones o taponamientos del equipo del proceso.

Además de eso, los aditivos de acuerdo con la presente invención presentan buena compatibilidad con una amplia diversidad de adhesivos sin la necesidad de un procesamiento previo extenso, con frecuencia sin procesamiento previo alguno. Como tal, los aditivos de acuerdo con la presente invención son adecuados para su incorporación directa en composiciones adhesivas a base de almidón, a base de poli(acetato de vinilo), a base de dextrina y/o a base de poliuretano, lo cual permite ahora extender la aplicación de estos adhesivos a áreas técnicas que hasta ahora no estaban disponibles o sólo disponibles de forma limitada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 Los aditivos descritos antes presentan propiedades pseudoplásticas, y estos parecen ser capaces de impartir este comportamiento pseudoplástico a la composición adhesiva que los contiene, incluso cuando están presentes solo en una baja concentración en la composición adhesiva. La presencia del aditivo tiene el efecto de que la viscosidad de la composición adhesiva cambia dependiendo de las fuerzas de cizalla aplicadas a la misma. En particular, cuando se suministra la composición adhesiva a presión a través del sistema de suministro, de modo que la composición se somete a fuerzas de cizalla más elevadas, la viscosidad de la composición adhesiva se reduce, lo cual aporta la ventaja de que se puede reducir la cantidad de adhesivo aplicado aunque sigue controlada de forma precisa. En el caso de composiciones adhesivas a base de agua, de este modo se puede suministrar menos agua y, por consiguiente, se puede reducir el grado de penetración de agua, reduciendo así los requerimientos de energía para más adelante en la evaporación del agua suministrada con el adhesivo, y el riesgo de aparición de burbujas de vapor después de calentar. La presencia y la contribución del aditivo también tiene el efecto de que la viscosidad se restituye prácticamente de forma inmediata tras la retirada de la presión y, por ello, las fuerzas de cizalla. Así, tan pronto como se ha aplicado la composición adhesiva, tiene lugar una restitución casi instantánea de la mayor viscosidad, lo que evita que el adhesivo fluya alejándose de su punto de aplicación, garantiza una buena adhesión y minimiza cualquier penetración del adhesivo en el sustrato, que es particularmente importante cuando se aplica a cartón/papel.

La transferencia de agua y penetración reducidas aporta la ventaja de que el papel ya está disponible para un posterior procesamiento después de un corto tiempo de secado, reduciendo así los tiempos de procesamiento de papel y aumentando la producción de papel. Esto es de particular importancia en la producción de cartón ondulado y papel laminado, o con arrollamiento en tubo.

35 El autor de la presente invención ha observado que con los aditivos de acuerdo con la presente invención la viscosidad de la composición adhesiva se puede aumentar o disminuir de forma reversible. De este modo, cualquier adhesivo que no se ha transferido del aplicador a la superficie del cartón pero permanece en el aplicador, se puede reciclar y reutilizar sin que esto afecte negativamente la resistencia del adhesivo.

40 La composición adhesiva de acuerdo con la presente invención presenta una buena cohesión y una tendencia mínima a agrietamiento de la capa adhesiva, una vez aplicada.

El copolímero que se utiliza como aditivo tiene preferiblemente un peso molecular de $0,05-100 \times 10^9$ Dalton, preferiblemente de $0,5-10 \times 10^9$ Dalton, más preferiblemente de $1-5 \times 10^9$ Dalton. En otra realización, el copolímero tiene un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de 20 000 a 5 000 000, preferiblemente de 22 000 a 3 000 000, más preferiblemente de 24 000 a 2 000 000, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 26 000. El copolímero preferiblemente está entrecruzado. El peso molecular se determina preferiblemente por Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC) con el copolímero disuelto en dimetilacetamida (DMA) y en un sistema analítico que se calibra con patrones de referencia de poli(metacrilato de metilo). Más preferiblemente el copolímero analizado como tal también tiene, siempre con relación a DMA, un M_w en el intervalo de 50 000 a 5 000 000, preferiblemente 60 000 a 3 000 000, más preferiblemente 70 000 a 2 000 000, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 73 000. La polidispersidad del copolímero preferiblemente se encuentra en el intervalo de 2-5, más preferiblemente de 2,2 a 4, aun más preferiblemente de 2,4 a 3 y todavía más preferiblemente de 2,7 a 2,8.

Normalmente, el aditivo estará disponible como un líquido a base de agua. Del mismo modo, la composición adhesiva preferida de acuerdo con la presente invención es líquida.

55 El monómero en (ii) se puede producir a partir de un alcohol. Se prefiere partir de un alcohol primario debido a la mayor estabilidad que imparte a su derivado. Son particularmente adecuados los alcoholes primarios C_4-C_{24} que se pueden obtener de fuentes petroquímicas mediante procesos tales como la hidroformilación de olefinas adecuadas, en cuyo caso pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada, o de fuentes naturales mediante procesos tales

la como hidrogenación de ácidos carboxílicos o ésteres de los mismos, para lo cual sus ésteres metílicos son muy adecuados, y en cuyo caso los alcoholes suelen ser de cadena lineal. Otro alcohol de partida adecuado es un fenol sustituido con alquilo, tal como octilfenol, nonilfenol o dodecilfenol, y el grupo alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada. Estos alcoholes pueden ser entonces alcoxilados, preferiblemente usando óxido de etileno u óxido de propileno o una mezcla de los mismos, para formar el alcoxilato de alquilo, tal como, por ejemplo, etoxilato de nonilfenol (NPE) o etoxilato de dodecilfenol. En una etapa adicional, la función OH libre que permanece al final del alcoxilato se puede esterificar a continuación con el ácido monocarboxílico insaturado, tal como el ácido (met)acrílico, ácido crotonico o ácido cinámico, preferiblemente ácido acrílico o ácido metacrílico.

El monómero en (iv) puede ser un éster de ácido maleico o ácido fumárico, y se puede producir esterificando un alcohol con ácido maleico o su anhídrido, o con ácido fumárico. Se prefiere el uso del diéster como monómero. Cualquier alcohol puede ser adecuado para producir este derivado de éster monomérico, pero se prefiere el uso de alcoholes primarios debido a la mayor estabilidad que imparten al derivado de éster. De nuevo, se prefiere el uso de alcoholes que se describen anteriormente como materiales de partida adecuados para las unidades de monómero en (ii).

Para la producción del copolímero, se puede emplear cualquier técnica de polimerización adecuada. Se prefiere el uso de una técnica de polimerización por radicales libres tal como las conocidas en la técnica, por ejemplo tal como la que se describe en Kirk-Othmer, 5ª Edición, Wiley, en el volumen 20.

Los productos disponibles de forma comercial adecuados para su uso como aditivo en la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención están disponibles de Sigma Chemical Company, Rohm & Haas, por ejemplo, Acusol®, Lubrizol, por ejemplo, Carbopol® y Novethix®, de Wako Pure Chemical Industries de Japón o de Allied Colloids de Gran Bretaña por ejemplo Salcare®.

Se ha encontrado que los aditivos de acuerdo con la presente invención presentan un comportamientoseudoplástico e imparten esta propiedad a la composición adhesiva que los contiene, incluso en el caso de que estén presentes solamente en pequeñas cantidades. Como solo es necesaria una pequeña cantidad, la naturaleza de la composición adhesiva se mantiene prácticamente sin afectar, así como su contenido en sólidos y las propiedades de gelificación, lo cual es importante cuando se procesa la composición. La composición adhesiva contiene el aditivo en una cantidad que normalmente será de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, preferiblemente al menos 0,05 % en peso con respecto al peso total de la composición. La cantidad máxima del aditivo incluido normalmente será menor del 5 % en peso, preferiblemente menor del 1 % en peso, más preferiblemente de menos del 0,5 % en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva. Si así se desea, el aditivo se puede diluir primero con agua o con otro disolvente antes de la adición al adhesivo, para facilitar la homogeneización.

El aditivo antes descrito es adecuado para su uso con una gran diversidad de composiciones adhesivas, que pueden, aunque no deben, ser a base de agua. Sin embargo, preferiblemente, la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención usa como componente adhesivo una composición adhesiva a base de almidón, un adhesivo de polímero de látex, por ejemplo un adhesivo de poli(acetato de vinilo), un adhesivo de copolímero de etileno-acetato de vinilo, una dextrina o un adhesivo de poliuretano. En el caso de un adhesivo a base de almidón, se puede hacer uso de almidón modificado o el almidón no modificado más común. Ejemplos de composiciones adhesivas a base de almidón adecuadas para la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención incluyen los denominados adhesivos Stein-Hall, en los que está presente almidón tanto en forma gelatinizada como en forma no gelatinizada. Un adhesivo típico Stein-Hall para la fabricación de cartón ondulado contiene aproximadamente 70-75 % en peso de agua y 30-25 % en peso de almidón. Para esta composición, preferiblemente se puede añadir aproximadamente 0,3 a 0,8 % en peso del aditivo.

La composición adhesiva puede contener además un agente blanqueante óptico, para permitir controlar la calidad de la composición adhesiva utilizando radiación UV.

La composición adhesiva de acuerdo con la presente invención es adecuada para su uso en una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, en la fabricación de papel o cartón ondulado, papel o cartón laminado, papel o cartón para tubos, pero también es adecuado para su uso con otros materiales que distintos de papel o cartón. En particular, la composición adhesiva de esta invención es adecuada para su uso con madera, metal y materiales plásticos y el experto en la técnica será capaz de seleccionar el componente adhesivo adecuado para cada material sin demasiado trabajo.

La composición adhesiva de la presente invención se puede aplicar usando cualquier dispositivo que se considere apto por el experto en la técnica, preferiblemente de forma que la composición adhesiva pueda someterse a presión y a altas fuerzas de cizalla durante la aplicación para reducir la viscosidad de la composición adhesiva después de la aplicación. Un procedimiento de dispensación adecuado incluye la pulverización, a través de la cual el adhesivo se atomiza en finas gotitas y se deposita sobre la superficie del sustrato para formar una capa uniforme. El adhesivo se puede atomizar por presión de aire o bombeando a altas presiones a través de un pequeño orificio, lo que reduce la viscosidad del adhesivo y da como resultado que se pueda depositar un fino revestimiento. Esta técnica es especialmente adecuada para su uso con superficies irregulares. Otro procedimiento de dispensación adecuado incluye el uso de boquillas de dispensación, que están comercialmente disponibles para una amplia diversidad de

adhesivos y adoptan muchas formas diferentes. Normalmente, una válvula de aguja bloquea el flujo de adhesivo hasta que se aplica presión que fuerza al adhesivo a través de un orificio pequeño o fino. Las boquillas de contacto son boquillas que extruden una banda de adhesivo sobre la superficie a revestir y se pueden usar cuando se contempla la aplicación de tiras o bandas delgadas. Las boquillas de aire y eléctricas se pueden usar para depositar puntos o tiras interrumpidas de adhesivo. El revestimiento por rodillos es otra técnica adecuada, en particular para la aplicación rápida de una capa de grosor de adhesivo controlado en una gran área de superficie a alta velocidad. La mayoría de los revestidores de rodillos están diseñados para aplicar adhesivo a un sustrato a medida que pasa a través de la máquina. De forma típica, el adhesivo se mantiene en un depósito y se aplica a la superficie del rodillo de revestimiento. En esto, el rodillo de revestimiento se puede sumergir en el depósito, o se puede bombear el adhesivo desde el depósito y ponerlo en contacto con la superficie del rodillo de revestimiento. Una vez que la superficie del rodillo de revestimiento está humedecida con el adhesivo, se puede eliminar el exceso de adhesivo por medio de una cuchilla niveladora o por otro rodillo, dejando una capa de adhesivo en el rodillo que tiene un grosor controlado de forma precisa, que después es aplicado a la parte o sustrato.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de papel o cartón ondulado laminado, que comprende una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón ondulado conectadas entre sí por medio de hojas de papel planas intermitentes, este procedimiento se caracteriza porque se aplica una cantidad de la composición adhesiva descrita antes de acuerdo con la presente invención en la parte superior de las ondas, siendo sometida la composición adhesiva a presión tras la aplicación, después de lo cual las capas se adhieren entre sí bajo presión.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de papel o cartón compactos, así como a un procedimiento para la producción de un tubo de papel o cartón laminado, que comprende una pluralidad de capas de papel o cartón superpuestas, dicho procedimiento se caracteriza porque se aplica a las capas una cantidad de la composición adhesiva descrita antes de acuerdo con la presente invención, siendo sometida la composición adhesiva a presión tras la aplicación, después de lo cual las capas se adhieren entre sí bajo presión.

La presente invención también se refiere a un papel o cartón laminado que comprende una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón ondulado conectadas entre sí por hojas de papel planas intermitentes, las cuales se adhieren entre sí por medio de la composición adhesiva descrita antes de acuerdo con la presente invención.

La presente invención también se refiere a un papel o cartón compacto que comprende una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón, que se adhieren entre sí por medio de la composición adhesiva descrita antes de acuerdo con la presente invención, y a un tubo de una pluralidad de hojas de papel tubulares arrolladas, que se adhieren entre sí por medio de capas intermitentes de la composición adhesiva de la presente invención.

La composición adhesiva de la presente invención también es adecuada para la fabricación de papel/cartón laminado, papel/cartón en panal de abeja y papel/cartón multiestratificado que comprende una pluralidad de capas de papel o cartón ondulado, cada capa adherida a una capa inferior y/o superior de una capa de revestimiento plana.

La presente invención también se refiere a un recipiente que contiene la composición adhesiva descrita antes de acuerdo con la presente invención, dicho contenedor también está provisto con una salida para expulsar la composición adhesiva bajo presión.

El ácido monocarboxílico insaturado de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOH}$ presente en el copolímero será, por lo general, uno o más monómeros de ácido carboxílico monoinsaturado que contiene 3-12 átomos de carbono. Además de un ácido monocarboxílico y/o su éster, también se puede usar un ácido policarboxílico y/o su éster como comonómero. En particular, se prefieren los ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados que contienen al menos un doble enlace olefínico carbono-carbono, y al menos un grupo carboxilo y/o sus ésteres. Ejemplos adecuados incluyen ácidos acrílicos, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido cinámico, ácido p-cloro cinámico, ácido 1-carboxi-4-fenilbutadieno-1,3,3-acrilamido-3-metilbutanoico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maléico, ácido fumárico y tricarboxietileno. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen anhídridos ácidos, tales como anhídrido maléico, en el que el grupo anhídrido se forma por la eliminación de una molécula de agua de dos grupos carboxilo localizados en la misma molécula de ácido carboxílico. No obstante, son preferibles el ácido acrílico y metacrílico.

El acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado es un comonómero hidrófobo. Normalmente, el comonómero hidrófobo será un éster de un ácido o una mezcla de dos o más de los mismos, y puede incluir uno de los distintos (met)acrilatos o (met)acrilamidas conocidas.

El grupo alquilo del (met)acrilato de alquilo alcoxilado en (ii) normalmente contendrá 5-30 átomos de carbono, preferiblemente 15-30, más preferiblemente 20-25 átomos de carbono. La estructura alquilo puede contener configuraciones de carbono primarias, secundarias o terciarias. Ejemplos de acrilatos de alquilo alcoxilados adecuados incluyen acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de butoxietilo o acrilato de etoxipropilo. La estructura alquilo también puede contener un grupo fenilo, que puede estar sustituido, y estructuras alquilo adecuadas son las estructuras octilfenilo, nonilfenilo y dodecilfenilo, de las cuales ya se

encuentran disponibles de forma comercial los derivados alcoxilados, tales como los que contienen 1-12 grupos etoxi y/o propoxi.

Los monómeros en (i) pueden ser acrilato de octadecilo, acrilato de behenilo, acrilato de dodecilo, acrilato de hexadecilo y similares; y derivados ciano de los mismos; metacrilatos tales como metacrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de octilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de behenilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de hexadecilo y similares. Se pueden polimerizar con éxito mezclas de dos o tres o más ésteres acrílicos de cadena larga con uno de los monómeros de ácido y/o carboxílico. Los monómeros hidrófobos preferidos son los monómeros hidrófobos lineales de cadena larga en los que el grupo alquilo contiene al menos 12 átomos de carbono, tales como metacrilato de estearilo, metacrilato de hexadecilo y metacrilato de behenilo. Opcionalmente, se puede usar un hidrófobo complejo que contiene ramificaciones polialquilenóxido rematadas con grupos alquilo o alquilarilo hidrófobos.

Para un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol alcoxilado, el grupo alquilo normalmente es un alquilo C₈-C₂₄; alquilarilo, incluyendo grupos alquilfenilo tales como octilfenilo y nonilfenilo; o el resto de un compuesto de hidrocarbilo policíclico tal como lanolina o colesterol. Grupos alquilo adecuados incluyen tridecilo, miristilo, pentadecilo, cetilo, palmitilo, estearilo, eicosilo, y behenilo o docosilo, o mezclas de los mismos. Dicha mezcla de monómeros adecuada se puede originar de, por ejemplo, la alcoxilación de una mezcla de alcoholes laurílico, estearílico, cetílico y palmitílico.

Preferiblemente, el copolímero descrito antes está entrecruzado. Como agente de entrecruzamiento se pueden usar varios monómeros polinsaturados, por lo que se obtiene una red tridimensional parcial o sustancialmente entrecruzada. Agentes de entrecruzamiento adecuados incluyen alil éteres de sacarosa o pentaeritrol, u otros monómeros polinsaturados, por ejemplo ésteres dialílicos, éteres dimetalílicos, acrilatos de alilo o metalilo y acrilamidas, tetraalil estaño, tetravinil silano, polialqueniil metanos, diacrilatos y dimetacrilatos, compuestos divinilo tales como divinil benceno, divinil glicol, fosfato de polialilo, compuestos de dialiloxi, ésteres de fosfito, y similares. Monómeros polinsaturados típicos incluyen di-, tri-, o tetra-, penta-, o hexa-alil sacarosa; di-, tri-, o tetra-alil pentaeritrol; ftalato de dialilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de dialilo, divinilbenceno, metacrilato de alilo, citrato de alilo, di(met)acrilato de etilen glicol, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de pentaeritrol, dietacrilato de tetrametileno, diacrilato de tetrametileno, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, metacrilato de trietilen glicol, metilen bisacrilamida, y similares. También se pueden usar aceites de ricino o polioles, esterificados con ácido carboxílico etilénicamente insaturado y similares. Agentes de entrecruzamiento preferidos incluyen alil pentaeritrol, alil sacarosa, alil éter de trimetilolpropano y divinil glicol.

La presente invención se ilustra con más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Se prepararon dos composiciones adhesivas de Stein-Hall de acuerdo con las formulaciones que se muestran en la Tabla 1, expresadas en unidades en peso. La composición adhesiva B es de acuerdo con la invención, y contiene una cantidad de Novethix L-10, que es un copolímero de éster alquílico C₁-C₄ de ácido acrílico, ácido (met)acrílico, y un (met)acrilato de alquilo C₂₂ alcoxilado. La composición adhesiva A es comparativa y no contiene Novethix L-10.

Tabla 1

Formulación	A	B
Agua 1	370	370
Almidón 1	35	35
NaOH (29 % en peso)	5,1	5,1
Novethix® L-10	-	1
Agua 2	336	336
Almidón 2	200	200
Bórax	2,6	2,6

En este procedimiento de preparación se mezclan las primeras cantidades de agua 1, almidón 1 y la solución de NaOH y se agitan hasta que el almidón se hincha y se obtiene un gel, que normalmente se conoce como "el vehículo". Con este gel se mezclan cantidades secundarias de agua 2 y almidón 2, y cuando sea apropiado, también Novethix L-10, y la formulación se termina añadiendo una cantidad de bórax como estabilizador. El almidón usado fue Native Corn Starch, obtenido del fabricante mundial de almidón Roquette. La base de NaOH usada fue una solución al 29 % en peso disponible de forma comercial en agua. Novethix L-10 es un producto copolímero disponible de Lubrizol Corporation. El bórax usado en la formulación fue el tetraborato de sodio decahidratado Na₂B₄O₇·10H₂O, que está disponible de Bórax Company, un miembro del grupo Rio Tinto. El copolímero Novethix L-10 se puede describir como un copolímero de un éster alquílico C₁-C₄ simple de ácido acrílico, ácido (met)acrílico y

5 un (met)acrilato de alquilo C₂₂ alcoilado, y cuando se sometió a cromatografía de exclusión molecular (GPC) disuelto en dimetilacetamida (DMA), dio un espectro que presentaba un pico ancho entre una ventana de retención de 22 a 37 minutos, que proporcionó la siguiente información de peso molecular con relación a DMA y en un sistema analítico que se calibra con patrones de referencia de poli(metacrilato de metilo): un Mn de 26381, un Mw de 73432, dando como resultado una polidispersidad Mw/Mn de 2,78, un PM de 46696 a un tiempo de retención de aproximadamente 28 minutos, un valor Mz de 140785 y un valor Mz+1 de 203801.

10 La viscosidad de las composiciones adhesivas A y B obtenidas se midió bajo diversos niveles de cizallamiento en un aparato Brookfield RV, utilizando un husillo 3, y variando la velocidad de rotación del husillo, comenzando con 1 rpm y 5 rpm, y luego con saltos de 5 rpm hasta una velocidad final de 100 rpm. Las viscosidades dinámicas medidas expresadas en cP o mPa, en función de la rotación del husillo expresada como revoluciones por minuto (rpm), se muestran en la figura 1, en la que la curva superior muestra las viscosidades de la composición comparativa A y la curva inferior las viscosidades de la composición B de acuerdo con la presente invención.

15 Las curvas son significativamente diferentes y demuestran claramente la reducción mucho más marcada de la viscosidad bajo alto cizallamiento, hasta un orden de magnitud completo menor de 100 rpm, de la composición adhesiva que comprende el copolímero de acuerdo con la presente invención, al comparar con la formulación que no contiene el copolímero.

20 Habiendo descrito ahora completamente esta invención, los expertos en la técnica apreciarán que ésta se puede llevar a cabo dentro de un amplio intervalo de parámetros dentro de lo que se reivindica, sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención. Como entenderán los expertos en la técnica, la invención en su conjunto, tal como queda definida por las reivindicaciones, abarca otras realizaciones preferidas no mencionadas de forma específica en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende al menos un componente adhesivo y al menos un modificador de reología, caracterizada porque como modificador de reología se usa un copolímero cuyos monómeros comprenden:
- 5 (i) un éster alquílico de un ácido monocarboxílico insaturado de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOH}$ en la que R es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, un radical alquilo, arilo o alquilarilo monovalente, un radical cicloalquilo monovalente, y un grupo alcoxi, haloalquilo o cianoalquilo, y
- (ii) un acrilato o metacrilato de alquilo C_5-C_{35} alcoxlado
- o una mezcla de dos o más de los mismos.
2. La composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los monómeros del copolímero comprenden además
- 10 (iii) un ácido monocarboxílico insaturado de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOH}$, en la que R tiene el mismo significado que en (i).
3. La composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que los monómeros del copolímero comprenden además
- 15 (iv) un ácido policarboxílico insaturado o un éster del mismo.
4. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque como éster alquílico en (i) se usa un éster alquílico C_1-C_4 de un ácido monocarboxílico insaturado de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOH}$.
5. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el acrilato o metacrilato de alquilo alcoxlado en (ii) es un acrilato o metacrilato de alquilo $\text{C}_{20}-\text{C}_{25}$ alcoxlado.
- 20 6. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizada porque el copolímero está entrecruzado y, preferiblemente, tiene un peso molecular promedio en número M_n determinado por GPC en el intervalo de 20 000 a 5 000 000.
7. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizada porque el ácido monocarboxílico insaturado en (i) se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico y ácido metacrílico y mezclas de los mismos.
- 25 8. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-7, caracterizada porque el ácido monocarboxílico insaturado en (iii) se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico y ácido metacrílico, y mezclas de los mismos.
- 30 9. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque como componente adhesivo se usa una composición adhesiva a base de almidón, un adhesivo de poli(alcohol vinílico), un adhesivo de poli(acetato de vinilo), un adhesivo de copolímero de etileno-acetato de vinilo, un adhesivo de dextrina, o un componente adhesivo a base de poliuretano, o una mezcla de dos o más de los componentes adhesivos antes mencionados.
- 35 10. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizada porque la composición contiene al menos 0,001 % en peso, preferiblemente al menos 0,05 % en peso del aditivo, y menos del 5 % en peso, preferiblemente menos del 1 % en peso, más preferiblemente menos del 0,5 % en peso del aditivo con respecto al peso total de la composición adhesiva.
- 40 11. Un procedimiento para la producción de papel o cartón ondulado, que comprende una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón ondulado conectadas entre sí por medio de hojas de papel planas intermitentes, caracterizado porque se aplica a las ondas una cantidad de la composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, estando sometido el adhesivo a presión tras la aplicación, después de lo cual las capas se adhieren entre sí bajo presión.
- 45 12. Un papel o cartón que comprende una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón ondulado, que están conectadas entre sí por hojas de papel planas intermitentes, caracterizado porque las capas se adhieren entre sí por medio de la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
13. Un papel o cartón compacto que comprende una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón, que se adhieren entre sí por medio de la composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 50 14. Un procedimiento para la producción de papel o cartón compacto, que comprende una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón, caracterizado porque se aplica a las capas una cantidad de la composición adhesiva

que de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, estando sometido el adhesivo a presión tras la aplicación, después de lo cual las capas se adhieren entre sí bajo presión.

15. Un recipiente que contiene la composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que dicho contenedor está provisto con una salida para expulsar la composición adhesiva bajo presión.

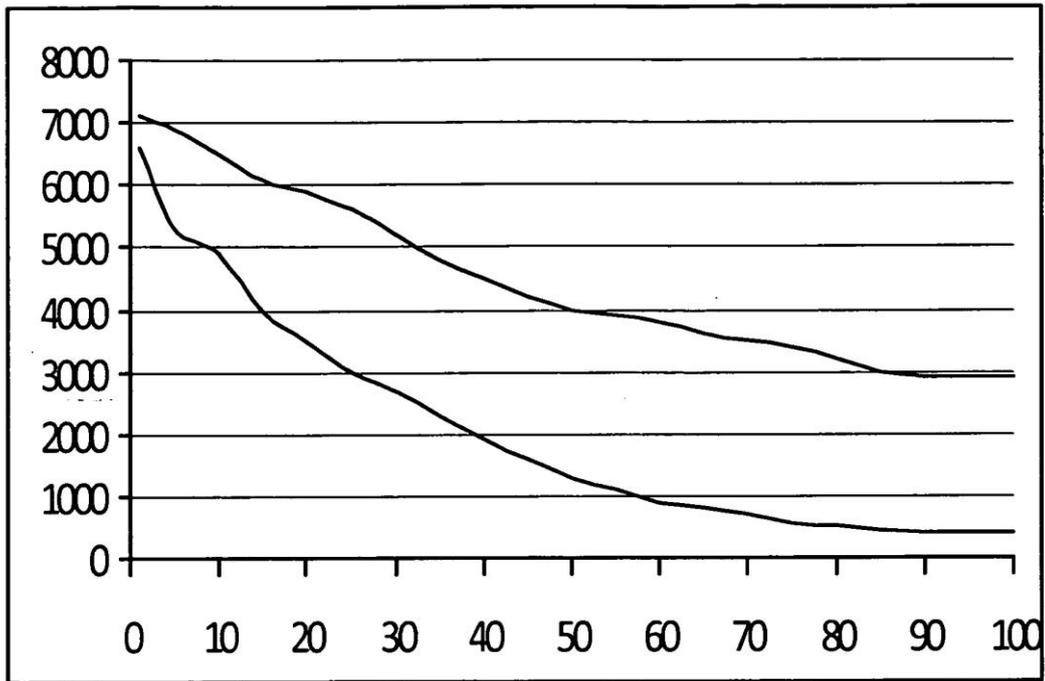


Figura 1