

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 150**

51 Int. Cl.:

C09J 131/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2007** **E 07108026 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013** **EP 1854857**

54 Título: **Formulaciones acuosas para adhesivos y de recubrimiento**

30 Prioridad:

11.05.2006 DE 102006021875

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

12.08.2013

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
STATIONSSTRAAT 77
3811 MH AMERSFOORT, NL**

72 Inventor/es:

**PANTKE, DIETRICH DR.;
KIRCHMEYER, STEFAN DR.;
MUSCH, RÜDIGER DR. y
PANSKUS, KNUD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 418 150 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

Formulaciones acuosas para adhesivos y de recubrimiento

La invención se refiere a la utilización de dispersiones poliméricas acuosas en base de acetato de polivinilo y/o de copolímeros de acetato de polivinilo y dióxido de silicio.

- 5 Para el empleo de dispersiones poliméricas en el sector de los adhesivos, respectivamente recubrimientos, en el pasado se disponía predominantemente de formulaciones que contenían disolventes.

Sin embargo, por razones ecológicas existe una creciente demanda de adecuadas dispersiones poliméricas acuosas, que se puedan elaborar en las correspondientes formulaciones acuosas de recubrimientos o adhesivos. Tales dispersiones se conocen, por ejemplo, en base de acetato de polivinilo (véase Merkblatt TKH-3 "Dispersions-Holzleime" (adhesivos de dispersión para madera), edición 2004, del Industrieverband Klebstoffe eV, Düsseldorf (www.klebstoffe.com). Este tipo de sistemas tienen la desventaja de que después de su aplicación las capas tienen que ser secadas (tiempo abierto). En el caso de adhesivos, por "tiempo abierto" se entiende según DIN 16920 el espacio de tiempo después de aplicar el adhesivo, en el cual es posible un encolado húmedo. Este es el tiempo que transcurre desde la aplicación del adhesivo hasta el inicio de la presión de prensado. La duración de la presión de prensado hasta alcanzar una suficiente resistencia inicial depende de numerosos factores tales como, por ejemplo, espesor de aplicación, poder absorbente del sustrato, temperatura al juntar los sustratos a encolar o humedad del aire. Generalmente, la velocidad de fraguado en el caso de formulaciones de adhesivo acuosas es lenta y la temperatura de formación de película según el tipo de polímero está limitada a temperaturas >0 a $>15^{\circ}\text{C}$. Magnitudes características importantes de estas formulaciones son, por lo tanto el tiempo abierto, la velocidad de fraguado y el tiempo en estado preparado (topfzeit) de las dispersiones, así como la resistencia al agua y la estabilidad térmica de las películas de recubrimiento o adhesivo secas, resultantes. Por "tiempo en estado preparado" se entiende el tiempo durante el cual se pueda trabajar con la formulación después de mezclar la segunda dispersión. Según el estado de la técnica (Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, tomo 14, 4ª edición, página 250), mediante la adición de disolventes y/o suavizantes se puede acelerar la velocidad de fraguado y disminuir la temperatura de formación de película. Sin embargo, por esta medida se reduce el estado térmico del recubrimiento, respectivamente, del adhesivo. Un estado térmico más elevado se puede conseguir por adición de una segunda dispersión en base de resina de resorcina o de melamina o de sales inorgánicas tales como, por ejemplo, nitrato de cromo. Sin embargo, estas formulaciones de dispersiones de dos componentes están limitadas en cuanto a su "tiempo en estado preparado" a algunas horas.

30 Recubrimientos o, respectivamente, encolados con elevadas resistencia al agua y estabilidad térmica se obtienen por el denominado "sistema EPI" (emulsión de polímero de isocianato). Esto se consigue por adición a la dispersión polimérica de aproximadamente 15% de isocianato –generalmente MDI (4,4'-diisocianato de difenilmetano)-. Debido al tiempo en estado preparado muy breve, en este caso solo es posible una aplicación por máquina de la formulación de dos componentes (formulación 2K).

35 Además de esto, en el caso de estas formulaciones 2K, diversos reticulantes a base de sales metálicas se consideran como corrosivos o inductores de combustión. En el caso de reticulantes basados en isocianato hay que tener en cuenta –en función del tipo de isocianato- su efecto irritante y su poder sensibilizante sobre la piel y las vías respiratorias. (Véase Merkblatt TKH-3 "colas de dispersión para madera", edición 2004, de Industrieverband Klebstoffe eV, Düsseldorf (www.klebstoffe.com)).

40 Por lo tanto, seguía existiendo la necesidad de dispersiones poliméricas acuosas que no presentaran las desventajas anteriormente descritas.

La presente invención se basa, por tanto, en el problema de poner a disposición dispersiones poliméricas acuosas, las cuales después de su aplicación sobre los sustratos a recubrir o encolar presenten un fraguado rápido y una elevada resistencia inicial, y que las películas de recubrimiento o adhesivo secas, resultantes, presenten una resistencia al agua y estabilidad térmica elevadas

Sorprendentemente, se descubrió que en el caso de dispersiones en base de acetato de polivinilo o de copolímeros de acetato de polivinilo, por la combinación con dispersiones acuosas de dióxido de silicio se obtienen dispersiones poliméricas, las cuales ya a la temperatura ambiente, en estado aún húmedo, en un breve tiempo de estado preparado, podían pegar entre sí o, respectivamente, recubrir, dos sustratos. Los recubrimientos, respectivamente las películas de adhesivo resultantes, muestran resistencias iniciales sorprendentemente elevadas, así como la resistencia al agua y estabilidad térmica en estado seco.

Del estado de la técnica se conoce el empleo de productos de ácido silícico para diferentes aplicaciones. Mientras que productos de SiO_2 sólidos se emplean numerosas veces para la regulación de propiedades reológicas, como sustancias de carga o absorbentes, en el caso de las dispersiones de dióxido de silicio (por ejemplo soles de sílice) domina el empleo como agente aglutinante de diversos materiales inorgánicos, como agente de pulido de semiconductores o como partícipe de floculación en reacciones químicas coloidales. Por ejemplo, en el documento EP-A 0 332 928 se da a conocer el empleo de látices de policloropreno en presencia de soles de sílice como capa de impregnación en la producción de elementos protectores contra el fuego. En los documentos FR-A 2 341 537 y

FR-A 2 210 699 se describen ácidos silícicos pirogénicos en combinación con látices de policloropreno para la producción de dispositivos para espuma resistentes a las llamas o para la bonificación del betún, y en el documento JP-A 06 256 738, en combinación con copolímeros de cloropreno-ácido acrílico. Sin embargo, en el estado actual de la técnica no se describen en ningún lugar mezclas de dispersiones de acetato de polivinilo con dispersiones de dióxido de silicio y sus propiedades mejoradas como agentes de recubrimiento o adhesivos.

Objeto de la presente invención es por lo tanto la utilización de dispersiones poliméricas acuosas como adhesivos, caracterizada porque contiene

- (a) al menos una dispersión que contiene acetato de polivinilo y/o al menos un copolímero de acetato de polivinilo, y
- (b) al menos una dispersión acuosa de dióxido de silicio con un diámetro medio de partícula de las partículas de SiO₂ de 1 a 400 nm, y
- (c) un oligómero o polímero que contiene grupos OH conforme a la reivindicación 1.

En el marco de la invención, por "acuoso" se debe entender que las dispersiones contienen esencialmente agua, es decir en al menos 30% en peso referido al peso total de la dispersión.

Acetatos de polivinilo, respectivamente copolímeros de acetato de polivinilo, adecuados, se pueden adquirir comercialmente. Como suministradores se pueden citar por ejemplo las sociedades "Air Products" (Airflex®), Vinac®, "Celanese" (Mowilith®) y "Wacker" (Vinnapas®).

La polimerización del acetato de vinilo solo o en combinación con otros monómeros se conoce desde hace tiempo y se ha descrito en numerosas publicaciones tales como, por ejemplo, por H. Bartl, en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) tomo XIV / 1 Makromolekulare Stoffe, editorial Thieme Stuttgart, 4ª edición, 1961, página 905 y sig.. Junto a la polimerización en sustancia, disolución y suspensión, a escala industrial se prefiere la polimerización en emulsión, empleándose predominantemente como éster vinílico el éster vinílico del ácido acético.

La copolimerización se consigue con otros compuestos vinílicos tales como, por ejemplo, cloruro de vinilo, etileno y ésteres vinílicos superiores tales como benzoato de vinilo, así como con ésteres acrílicos y ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido del ácido maleico o ácido acrílico. De este modo, se puede mejorar, por ejemplo la solubilidad, la capacidad de elaboración, la capacidad de tinción, la adherencia o la estabilidad de la emulsión. Particularmente preferidos son los homopolimerizados o copolimerizados de acetato de polivinilo con etileno.

Las dispersiones acuosas de dióxido de silicio se conocen desde hace tiempo. Según su proceso de producción se presentan bajo diferentes formas.

Conforme a la invención, se pueden obtener dispersiones de dióxido de silicio (b) adecuadas en base de sol de sílice, gel de sílice, ácidos silícicos pirogénicos, ácidos silícicos de precipitación o mezclas de los citados.

Los soles de ácido silícico son soluciones coloidales de dióxido de silicio amorfo en agua, los cuales se pueden designar también como soles de dióxido de silicio, pero generalmente, de forma abreviada, como soles de sílice. El dióxido de silicio se presenta en este caso en forma de partículas esféricas e hidroxiladas en la superficie. El diámetro de partícula de las partículas coloidales alcanza generalmente de 1 a 200 nm, siendo la superficie específica BET (determinada según el método de G.N. Sears, Analytical Chemistry, vol. 28, nº 12, 1981-1983, diciembre 1956), correspondiente al tamaño de partícula, 15 a 2000 m²/g. La superficie de las partículas de SiO₂ presenta una carga, la cual se compensa con un contra-ión correspondiente, lo que conduce a la estabilización de la solución coloidal. Los soles de sílice estabilizados de forma alcalina poseen un valor del pH de 7 a 11,5 y contienen como agente de alcalinización, por ejemplo pequeñas cantidades de Na₂O, K₂O, Li₂O, amoníaco, bases orgánicas de nitrógeno, hidróxidos de tetraalquilamonio o aluminatos alcalinos o de amonio. Los soles de sílice se pueden presentar también en forma de soluciones coloidales metaestables ligeramente ácidas. Además, es posible preparar soles de sílice con disposición catiónica por recubrimiento de la superficie con Al₂(OH)₅Cl. Las concentraciones de material sólido de los soles de sílice se sitúan preferentemente en 5 a 60 % en peso de SiO₂.

El proceso de preparación de los soles de sílice atraviesa esencialmente las etapas de producción: desalcalinización de vidrio soluble mediante intercambio iónico, ajuste y estabilización de los tamaños de partículas (distribución) de SiO₂ deseados en cada caso, ajuste de las concentraciones de SiO₂ deseadas en cada caso y, eventualmente, de una modificación de la superficie de las partículas de SiO₂, por ejemplo con Al₂(OH)₃Cl. En ninguna de estas etapas las partículas de SiO₂ abandonan el estado coloidal disuelto. Por ello se explica la presencia de las partículas primarias discretas.

Por geles de sílice se entienden ácidos silícicos conformados coloidalmente o no conformados de consistencia elástica a sólida, con estructura porosa suelta o densa. El ácido silícico se presenta en forma de ácido polisilícico altamente condensado. Sobre la superficie se encuentran siloxano y/o grupos silanol. La preparación de los geles de sílice se efectúa a partir de vidrio soluble por reacción con ácidos minerales.

Además, se hace distinción entre ácido silícico pirogénico y ácido silícico de precipitación. En el caso del procedimiento de precipitación se dispone previamente agua y, a continuación, se añaden simultáneamente vidrio soluble y un ácido, tal como H₂SO₄. Se forman así partículas coloidales primarias, las cuales al progresar la reacción se aglomeran y crecen entre sí para dar aglomerados. La superficie específica se sitúa por lo regular en 30 a 800 m²/g y el tamaño de partículas primarias en 5 a 100 nm. Las partículas primarias de estos ácidos silícicos que se presentan en forma sólida por lo regular se han reticulado sólidamente formando aglomerados secundarios. La(s) superficie(s) específica(s) indicada(s) anteriormente así como en lo sucesivo se miden conforme a DIN 66131.

El ácido silícico pirogénico se puede preparar por hidrólisis de llama o con ayuda del procedimiento del arco eléctrico. El procedimiento de síntesis de ácidos silícicos pirogénicos dominante es la hidrólisis de llama, en la cual se descompone tetraclorosilano en una llama de gas explosivo. El ácido silícico formado en este caso es amorfo a los rayos X. Los ácidos silícicos pirogénicos poseen en su superficie casi exenta de poros claramente menos grupos OH que el ácido silícico de precipitación. El ácido silícico preparado por hidrólisis de llama tiene por lo regular una superficie específica de 50 a 600 m²/g y un tamaño de partículas primarias de 5 a 50 nm y el ácido silícico preparado por el procedimiento del arco eléctrico, una superficie específica de 25 a 300 m²/g y un tamaño de partículas primarias de 5 a 500 nm.

Otras referencias en cuanto a síntesis y propiedades de los ácidos silícicos en forma sólida se pueden tomar de K.H. Büchel, H.H. Moretto, P. Woditsch "Industrielle Anorganische Chemie", Wiley VCH edición 1999, cap. 5.8.

Si para la dispersión polimérica conforme a la invención se emplea un material bruto de SiO₂, presente como sustancia sólida aislada, como por ejemplo ácido silícico pirogénico o de precipitación, entonces éste, por dispersión, se transformará en una dispersión acuosa de SiO₂.

Para la preparación de dispersiones de dióxido de silicio se utilizan dispersores del estado de la técnica, preferentemente aquellos que son adecuados para la creación de elevadas tasas de cizalla tales como, por ejemplo, el Ultratorrax o discos Dissolver.

Preferentemente, se emplean las dispersiones acuosas de dióxido de silicio (b), cuyas partículas de SiO₂ tienen un tamaño de partículas primarias de 1 a 400 nm, preferentemente 5 a 100 nm y, de modo particularmente preferido, 8 a 60 nm. En el caso en que se empleen ácidos silícicos de precipitación, éstos se muelen con objeto de fragmentar las partículas.

Las dispersiones poliméricas preferidas conformes a la invención son aquellas en las cuales las partículas de SiO₂ de la dispersión de dióxido de silicio (b) se presentan como partículas primarias discretas sin reticular.

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

De modo particularmente preferido, como dispersiones acuosas de dióxido de silicio se emplean soles acuosos de ácido silícico. Entre otros, soles de ácidos silícico adecuados se pueden adquirir también comercialmente.

Por oligómeros o polímeros que contienen grupos OH se deben entender en el marco de la invención todos los oligómeros o polímeros lineales o cíclicos, que en la cadena oligomérica o polimérica contienen grupos hidroxilo, y que o bien se presentan como dispersión acuosa o bien son solubles en agua. Por oligómeros se debe entender en el marco de la invención aquellos compuestos con hasta 10 unidades repetitivas y, por polímeros, aquellos con más de 10 unidades repetitivas, en los dos casos pudiendo ser iguales o diferentes las unidades repetitivas. Ejemplos preferidos de polímeros que contienen grupos OH son hidroxilacrilatos, hidroxilalquilcelulosos, policloroprenos o polivinilalcoholes que contienen grupos hidroxilo; ejemplos preferidos de oligómeros que contienen grupos OH son ciclodextrinas. Oligómeros o polímeros que contienen grupos OH, preferidos, son en el marco de la invención las ciclodextrinas.

Ciclodextrinas adecuadas son las ciclodextrinas sustituidas y no sustituidas.

Ciclodextrinas preferidas son α -, β - y γ -ciclodextrinas y sus ésteres, alquiléteres, hidroxialquiléteres, alcocarbonilalquiléteres, carboxialquiléteres derivados o sus sales.

Particularmente preferidas son metil- α -ciclodextrina, metil- β -ciclodextrina, metil- γ -ciclodextrina, etil- β -ciclodextrina, butil- α -ciclodextrina, butil- β -ciclodextrina, butil- γ -ciclodextrina, 2,6-dimetil- α -ciclodextrina, 2,6-dimetil- β -ciclodextrina, 2,6-dimetil- γ -ciclodextrina, 2,6-dietil- β -ciclodextrina, 2,6-dibutil- β -ciclodextrina, 2,3,6-trimetil- α -ciclodextrina, 2,3,6-trimetil- β -ciclodextrina, 2,3,6-trimetil- γ -ciclodextrina, 2,3,6-trioctil- α -ciclodextrina, 2,3,6-trioctil- β -ciclodextrina, 2,3,6-triacetil- α -ciclodextrina, 2,3,6-triacetil- β -ciclodextrina, 2,3,6-triacetil- γ -ciclodextrina, (2-hidroxi)propil- α -ciclodextrina, (2-hidroxi)propil- β -ciclodextrina, (2-hidroxi)propil- γ -ciclodextrina, α -, β - y γ -ciclodextrina parcial o totalmente acetilada, metilada o succinilada, 2,6-dimetil-3-acetil- β -ciclodextrina y 2,6-dibutil-3-acetil- β -ciclodextrina.

Los derivados mono-, di- o tri-éter sustituidos, mono-, di- o tri-éster sustituidos o monoéster-/diéter sustituidos se obtienen por lo regular por eterificación de α -, β - y γ -ciclodextrinas con agentes de alquilación tales como, por ejemplo, dimetilsulfato o alquilhalogenuros con 1 a 30 átomos de C tales como, por ejemplo, cloruro, bromuro o

yoduro de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y/o esterificación con ácido acético o ácido succínico en presencia de ácidos.

Igualmente, las ciclodextrinas se pueden obtener comercialmente, por ejemplo de la Sociedad Wacker (Cavamax®).

5 Las dispersiones conformes a la invención poseen preferentemente un contenido en polímeros dispersos de 30 a 70% en peso. La proporción total de los polímeros (a) y (c) dispersos se sitúa en 55 a 96% en peso y la de la dispersión de dióxido de silicio (b), en 4 a 20% en peso, refiriéndose los datos porcentuales al peso de las partes no volátiles y que suman hasta 100% en peso. Particularmente muy preferidas son las dispersiones conforme a la invención en las cuales la proporción total de los polímeros (a) y (c) dispersos se sitúa en 80% en peso a 96% en peso y la de la dispersión de dióxido de silicio, en 20% en peso a 4% en peso, refiriéndose los datos porcentuales al peso de las partes no volátiles y que suman hasta 100% en peso.

10 La proporción total de los polímeros (a) y (c) dispersos se distribuye de forma que 70% en peso a 100% en peso se compone de acetato de polivinilo (a), y 0 a 30% en peso a dispersiones poliméricas (c) que contienen grupos OH.

15 Eventualmente, las dispersiones conformes a la invención pueden contener también otras dispersiones tales como, por ejemplo, dispersiones de poliacrilato, de cloruro de polivinilideno, de polibutadieno o de estireno-butadieno, en una proporción de hasta 30% en peso.

La dispersiones conformes a la invención pueden contener además otros aditivos y eventualmente coadyuvantes de recubrimiento y adhesivo.

20 Se pueden añadir, por ejemplo, sustancias de carga tales como polvo de cuarzo, polvo de arena, espato pesado (baritina), carbonato de calcio, greda, dolomita o talco, eventualmente junto con reticulantes, por ejemplo polifosfatos tales como hexametáfosfato de sodio, ácido naftalenosulfónico, sales de amonio o de poliacrilato de sodio, añadiéndose las sustancias de carga en cantidades de 10 a 60% en peso, preferentemente de 20 a 50% en peso, y los reticulantes en cantidades de 0,2 a 0,6% en peso, todos los datos referidos a las partes no volátiles. Otros coadyuvantes adecuados que eventualmente se pueden añadir en cantidades de, por ejemplo, 0,01 a 1% en peso, referido a las partes no volátiles, son los espesantes orgánicos tales como derivados de celulosa, alginatos, almidón, derivados de almidón, agentes espesantes de poliuretano o ácido poliacrílico, o espesantes inorgánicos que se pueden añadir en cantidades de 0,05 a 5% en peso referido a las partes no volátiles tales como, por ejemplo, bentonitas. Las dispersiones conformes a la invención pueden contener también fungicidas para su conservación. Estos se emplean en cantidades de 0,02 a 1% en peso, referidas a las partes no volátiles. Fungicidas adecuados son, por ejemplo, derivados de fenol o de cresol o compuestos orgánicos de estaño. Eventualmente, a la dispersión polimérica se pueden añadir también, en forma dispersa, resinas provocantes de pegajosidad, las denominadas resinas pegajosas tales como, por ejemplo resinas naturales modificadas o no modificadas tales como ésteres de colofonio, resinas en base hidrocarburo o resinas sintéticas tales como resinas de ftalato (véase por ejemplo "Klebharze" R. Jordan, R. Hinterwaldner, pág. 75-115, editorial Hinterwaldner Munich 1994). Son preferidas las dispersiones de resinas de alquilfenol y de terpenofenol con puntos de reblandecimiento superiores a 70°C, de modo particularmente preferido superiores a 110°C. También se pueden añadir a las dispersiones conformes a la invención suavizantes tales como, por ejemplo aquellos en base de adipato, ftalato o fosfato, en cantidades de 0,5 a 10% en peso, referidas a las partes no volátiles.

35 También es igualmente posible el empleo de disolventes orgánicos como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, tolueno o xileno, éteres tales como, por ejemplo, dioxano, cetonas tales como, por ejemplo acetona o metiletilcetona, ésteres tales como, por ejemplo, acetato de butilo o acetato de etilo, o sus mezclas en cantidades de 10% en peso referido al peso total de la formulación de adhesivo. Tales adiciones de disolventes orgánicos pueden mejorar, por ejemplo, la adherencia al sustrato a recubrir o encolar, o servir para la disolución de los aditivos anteriormente descritos eventualmente contenidos o eventualmente de los coadyuvantes de recubrimiento y adhesivo.

45 Para la preparación de las dispersiones poliméricas conformes a la invención, las relaciones cuantitativas de cada uno de los componentes se eligen de tal modo que la dispersión conforme a la invención, resultante, contenga los componentes (a), (b) y eventualmente (c), así como eventualmente otros aditivos o coadyuvantes de recubrimiento y adhesivo, en las cantidades indicadas anteriormente.

50 Los componentes individuales se pueden juntar fundamentalmente en una secuencia arbitraria. En las formas de ejecución preferidas que contienen el componente (c) que contiene grupos OH, es particularmente ventajosa una mezcla previa de la dispersión acuosa de dióxido de silicio (b) con el o los oligómeros o polímeros (c) que contienen grupos OH, teniendo lugar la adición de las sustancias (c) en forma de dispersión o, en el caso de ciclodextrinas, de sustancia sólida o como solución acuosa.

55 Las dispersiones acuosas intermedias preparadas en el marco de esta variante preferida a partir de la dispersión acuosa de dióxido de silicio (b) con el o los oligómeros o polímeros (c) que contienen grupos OH, son estables y son igualmente objeto de la presente invención. Especialmente, éstas son dispersiones intermedias de la dispersión acuosa de dióxido de silicio (b) con una o varias ciclodextrinas.

Las dispersiones conformes a la invención son excelentemente adecuadas como adhesivos o agentes de recubrimiento para diferentes sustratos. Por ejemplo, se pueden recubrir o pegar entre sí sustratos tales como madera, papel, materiales sintéticos, textiles, cuero, goma, o de materiales inorgánicos tales como cerámica, loza, fibra de vidrio o cemento. En el caso de pegar sustratos, se pueden pegar entre sí sustratos de naturaleza igual o diferente. Las dispersiones poliméricas conformes a la invención manifiestan frente a dispersiones poliméricas acuosas, conocidas, a pesar del elevado contenido en agua, un fraguado rápido y una elevada resistencia inicial, y las películas de recubrimiento o adhesivo secas, resultantes, una resistencia al agua y estabilidad térmica elevadas.

Por lo tanto, es además objeto de la presente invención la utilización de las dispersiones poliméricas conformes a la invención como adhesivos, especialmente en la encuadernación de libros, en el encolado de madera, como adhesivo para baldosas o como agente de recubrimiento de embalajes.

La aplicación de las dispersiones poliméricas conformes a la invención se puede llevar a cabo de manera conocida, por ejemplo por brocha, vertido, rasqueta, inyección, laminado o inmersión. El secado de la película de recubrimiento, respectivamente de adhesivo puede tener lugar a la temperatura ambiente o a temperatura más elevada.

Igualmente son objeto de la presente invención los sustratos que se han recubierto o encolado con una dispersión polimérica conforme a la invención.

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración a modo de ejemplo de la invención y no deben ser considerados como limitativos.

Ejemplos

En lo sucesivo se utilizarán las siguientes abreviaturas:

VAc = acetato de vinilo

PVAc = acetato de polivinilo

E = etileno

A = éster del ácido acrílico

OS = sustancia con actividad superficial

PVAL = alcohol polivinílico

CD = derivado de celulosa

1.1. Sustancias empleadas

Tabla 1: Dispersiones de acetato de polivinilo de la sociedad Air Products (serie Vinac®)

Acetato de polivinilo	1	2	3	4
Denominación	Vinac® DPNI5	Vinac® DP600*)	Vinac® DP55	Vinac® DP500
Unidades monómeras	Vac	Vac	Vac	Vac
Contenido materia sólida (%)	52	60	55	50
Viscosidad (mPas)	15000 +/- 3000	35000 +/- 10000	3000 +/- 600	35000 +/-10000
Valor del pH	2,5-3,5	4-5	4-5	4-5
Estabilizante	PVAI	PVAL	PVAL	PVAL

*) denominación anterior: Vinac® H 60

Tabla 2: Dispersiones de acetato de polivinilo de la sociedad Air Products (serie Airflex®)

Acetato de polivinilo	5	6	7	8
Denominación	Airflex® EP17	Airflex® EAF60	Airflex® EP400	Airflex® EZ3010
Unidades monómeras	VAc / E	VAc / E / A	VAc / E	VAc / E

ES 2 418 150 T3

Contenido materia sólida (%)	60	60	55	55
Viscosidad (mPas)	3500 +/- 1000	12000 +/- 4000	2400 +/- 400	4300 +/-1600
Valor del pH	4-5	4-5	4-5	4-5
Estabilizante	PVAL	OS	PVAL	CD + OS
Campos de aplicación (Indicación del fabricante)	Do it Yourself encolados de cartón, láminas de material sintético, encuadernación de libros	Adhesivo adhesivo, recubrimiento de pavimentos	encolados de cartón, láminas de material sintético, encuadernación de libros, materiales de espuma	Para pinturas de interior de escasa emisión

Tabla 3: Acetato de polivinilo /alcohol polivinílico – Dispersiones de la Sociedad Celanese Emulsions GmbH Frankfurt, Alemania

Acetato de polivinilo	9
Denominación	Mowilith® LDL 2555 W
Unidades monómeras	VAc
Contenido materia sólida (%)	50
Viscosidad (mPas)	12000 + / - 3000
Valor del pH	3,15 + / - 0,35
Punto vítro (Tg en °C)	+ 27
Estabilizante	PVAL
Campos de aplicación (Indicación del fabricante)	Encolados resistentes al agua (grupo D3) para los sectores madera, muebles

5 Tabla 4: Ciclodextrina de la sociedad Wacker Burghausen, Alemania

Ciclodextrina	10
Denominación	Cavamax® W6
Composición	α-ciclodextrina (ciclohexaamilasa)
Sustancia sólida, contenido en α-ciclodextrina (%)	90
Nº CAS	10016 - 20 - 3
Peso molecular	973

Tabla 5: Dispersiones de dióxido de silicio (sol de sílice) de la sociedad H. C. Starck Leverkusen Alemania

Sol de sílice	11	12	13	14
Denominación	Levasil® 50	Levasil® 100	Levasil® 200	Levasil® 300
Concentración (%)	50	45	40	30
Densidad (g/cm ³)	1,39	1,343	1,295	1,208
Valor del pH	9	10	9	10
Superficie específica (m ² /g)	50	100	200	300
Tamaño medio de partículas (nm)(*)	55	30	15	9

(*) Valores medios, calculados a partir de la superficie específica

Tabla 6: Coadyuvantes empleados

Denominación	Desmodur® DN
Fabricante	Bayer Material Science, Leverkusen, Alemania
Composición	Poliisocianato alifático hidrófilo en base de hexametilendi- isocianato (HDI)
Sustancia sólida, contenido en Desmodur DN (%)	100

5 1.2. Métodos de medición:

1.2.1. Análisis termomecánico (TMA)

10 Las dispersiones se secan en forma de película en una cápsula de Teflón y, por cierto, durante 3 días a la temperatura ambiente, 1 hora a 80°C y después otra vez 3 días a la temperatura ambiente, debiendo formarse una película con un grosor de 1,0 mm a 1,5 mm. Se mide con un aparato de la sociedad Perkin Elmer DMA 7 con una carga de 500 mN y un programa de temperaturas de -100°C hasta +240°C, tasa de incremento 5° / min. Se mide la profundidad de penetración de la cabeza de medida a la temperatura correspondiente. Cuanto más se ablanda la película, tanto más penetra la cabeza en el sustrato. Esta medición se corresponde con la determinación de la estabilidad térmica de los encolados en la estufa de calefacción.

15 Ejemplo de un ensayo de estabilidad térmica de este tipo: las probetas se cargan con 4 kg y en el espacio de 30 min se calientan a 40°C en una estufa. A continuación, las probetas se calientan a 150°C con una tasa lineal de calefacción 0,5°C/min. Se registra la temperatura de reblandecimiento, es decir la temperatura en °C en la cual el encolado cede bajo la carga de 4 kg.

1.2.2. Determinación del tiempo de formación de película y de endurecimiento de películas de dispersiones de adhesivo.

20 Principio de medición (véase también Fig. 1): 2 patines se llevan a velocidad constante sobre una placa de vidrio, sobre la cual se encuentra una película de adhesivo. A los patines se dispone en un brazo móvil una aguja perpendicular a la placa de vidrio y se carga con un peso. Durante la primera fase del proceso de secado la dispersión fluye juntándose detrás de la aguja. El inicio del tiempo de formación de película se define por la

separación de la película por la aguja (fase 2). Si la viscosidad de la película se incrementa superando la fuerza vertical del peso, entonces la aguja salta fuera de la película y sigue deslizándose sobre la superficie de la película (fase 3). Este momento se define como tiempo de secado de la película.

- 5 Realización de la medición: La placa de vidrio se limpia con acetato de etilo, la película de adhesivo se aplica con una rasqueta de 250 µm, la aguja se carga con un peso de 10 g y se inicial la medición. La velocidad era de 5,1 cm / h. Las mediciones se llevaron a cabo en un recinto climatizado a 23°C y una humedad relativa del aire de 50%.

Fig. 1: Dispositivo de medida para la determinación del tiempo de formación de película y del tiempo de secado de la película.

1.2.3. Determinación de la resistencia de tracción-cizalla

- 10 Determinación de la resistencia al cizallamiento de encolados madera-madera para esfuerzos de tracción en dirección de la superficie de pegado.

Material: madera de haya (40 x 20 x 4 mm)

1.2.3.1. Preparación de las probetas:

- 15 Los adhesivos conformes a la invención se aplicaron sobre una plancha de madera de haya cepillada (según DIN 53-254) utilizando un pincel. La aplicación del adhesivo se efectuó sobre las dos caras del cuerpo de la probeta de madera de haya. Después de un tiempo de secado de 30 minutos a la temperatura ambiente se aplica una segunda capa de adhesivo sobre la primera y, a continuación, se seca durante 60 minutos a temperatura ambiente. Después del tiempo de secado los dos cuerpos de probeta se pegan entre sí de modo que se cree un solapamiento de 20x10 mm. Las probetas se prensan después durante 10 segundos en una prensa con una presión de 4 bar.

- 20 1.2.3.2. Determinación de la resistencia de tracción-cizalla

La medición de la fuerza de adherencia tuvo lugar mediante el dispositivo de arrancamiento frontal de la máquina para ensayos de tracción de la sociedad Zwick, tipo 1475 (maquina universal para ensayos, dispositivo estándar para ensayos en la tecnología de los adhesivos) con un fuerza de desprendimiento de 100 mm/min hasta la separación de las partes unidas (pegadas entre si). La fuerza se indica en N/mm².

- 25 1.2.4. Determinación de la resistencia al agua de los encolados.

Las probetas se almacenan durante 7 días, primero en cada caso 6 horas a 100°C y después en cada caso 2 horas en agua fría y, a continuación, a TA, a continuación otros 7 días a TA.

La resistencia de tracción-cizalla se determina después tal como se describe en 1.2.3.2.

1.3. Preparación de las dispersiones poliméricas conformes a la invención

- 30 Para la preparación de las dispersiones poliméricas conformes a la invención, la dispersión (a) que contiene acetato de polivinilo y/o al menos un copolímero de acetato de polivinilo se dispone previamente en un vaso. Después, bajo agitación se añaden sucesivamente la dispersión de dióxido de silicio (b) y la dispersión que contiene al menos un oligómero o polímero (c) que contiene grupos OH. Al cabo de 30 minutos la formulación se utiliza para los ensayos.

Los datos en las tablas 7a – 13a son proporciones en peso de las respectivas dispersiones

- 35 1.4. Ejemplos:

Tabla 7a: Composiciones de las dispersiones

Ensayo	1*)	2	3	4	5*)	6	7	8
PVAc tipo 1	100	100	100	100	-	-	-	-
PVAc tipo 9	-	-	-	-	100	100	100	100
Sol de sílice tipo 11		30				30		
Sol de sílice tipo 12			30				30	
Sol de sílice tipo 13				30				30

ES 2 418 150 T3

Tabla 7b: Resistencia de tracción-cizalla de encolados después del almacenamiento (sustratos madera/madera)

Ensayo	1*)	2	3	4	5*)	6	7	8
1 día [N/mm]	13,0	14,5	14,2	14,1	13,0	13,5	13,4	13,8
7 días [N/mm]	14,4	18,2	17,6	17,7	12,8	14,2	17,6	16,8
14 días [N/mm]	14,0	18,0	17,2	17,4	14,1	15,7	17,2	17,3

*) Ejemplos comparativos

Tabla 8a: Composiciones de las dispersiones

Ensayo	9*)	10	11	12*)	13	14
PVAc tipo 5	100	100	100	-	-	-
PVAc tipo 6	-	-	-	100	100	100
Sol de sílice tipo 13		30			30	
Sol de sílice tipo 14			30			30

5

Tabla 8b: Resistencia de tracción-cizalla de encolados después del almacenamiento (sustratos madera/madera)

Ensayo	9*)	10	11	12*)	13	14
1 día [N/mm]	4,6	5,9	6,8	1,4	2,4	1,9
7 días [N/mm]	5,2	6,6	7,7	1,3	2,7	2,1
14 días [N/mm]	5,0	7,4	8,9	1,2	2,6	2,4

*) Ejemplos comparativos

Frente a la utilización de dispersiones puras de acetato de polivinilo conforme a los ensayos comparativos 1, 5, 9 y 12, los sustratos encolados con las dispersiones poliméricas conformes a la invención presentan resistencias de cizalladura claramente más elevados

10

Tabla 9a: Composición de las dispersiones

Ensayo	15*)	16	17	18	19
PVAc tipo 1	100	100	100	100	100
Reticulante Desmodur® DN	-	5	-	-	-
Sol de sílice tipo 11			30		
Sol de sílice tipo 12				30	
Sol de sílice tipo 13					30

15

Tabla 9b: Resistencia al agua de encolados (sustratos: madera/madera)

Ensayo	15*)	16	17	18	19
Resistencia a la tracción-cizalla después del almacenamiento en agua [N/mm]	14,3	16,1	15,4	16,8	16,3

*) Ejemplo comparativo

- 5 Frente a la utilización de la dispersión pura de acetato de polivinilo conforme al ensayo comparativo 15, los sustratos encolados con las dispersiones poliméricas conformes a la invención presentan resistencias de cinzalladura después del almacenamiento en agua claramente más elevadas y, con ello, una mayor estabilidad al agua. No es necesario el empleo del reticulante Desmodur DN para obtener una mayor resistencia.

Tabla 10a: Composición de las dispersiones

Ensayo	20*)	21	22	23	24	25
PVAc tipo 1	100	100	100	-	-	-
PVAc tipo 9	-	-	-	100	100	100
Sol de sílice tipo 12		30			30	
Sol de sílice tipo 13			30			30

- 10 Tabla 10b: Indicación del tiempo de formación de película y del tiempo de secado de la película correspondiente al método de ensayo 1.2.2.

Ensayo	20*)	21	22	23	24	25
Tiempo de formación de la película (min)	8,0	<1	<1	8,4	<1	3,2
Tiempo de secado de la película (min)	29	5,2	5,6	26,8	5,4	7,8

*) Ejemplo comparativo

Frente a la dispersión pura de acetato de polivinilo conforme al ensayo comparativo 20, las dispersiones conformes a la invención presentan un tiempo de formación de película y un tiempo de secado claramente más corto.

Tabla 11a: Composición de las dispersiones, propiedades termomecánicas

Ensayo	26*)	27	28	29*)	30	31
PVAc tipo 1	100	100	100	-	-	-
PVAc tipo 9	-	-	-	100	100	100
Sol de sílice tipo 11		30			30	
Sol de sílice tipo 13			30			30

Tabla 11b: Propiedades termomecánicas

Ensayo	26*)	27	28	29*)	30	31
Profundidad de penetración residual de la cabeza de medición a 100°C (en %)	36	88	80	24	68	90

*) Ejemplo comparativo

La profundidad de penetración residual indica la profundidad en la que no ha penetrado la cabeza de medición.

- 5 Frente a la utilización de las dispersiones puras de acetato de polivinilo conforme a los ensayos comparativos 26 y 29, las películas obtenidas en las dispersiones poliméricas conformes a la invención presentan una estabilidad claramente superior en el caso de una carga térmica. Esta propiedad se corresponde con la estabilidad térmica de las películas poliméricas. El transcurso detallado de cada una de las mediciones se muestra de forma comparativa en la figura 2.

Tabla 12a: Composición de las dispersiones

Ensayo	32*)	33	34*)	35
PVAc tipo 5	100	100	100	100
Ciclodextrina tipo 10	-	-	10	10
Sol de sílice tipo 14		30		30

- 10 *) Ejemplo comparativo

Tabla 12b: Propiedades termomecánicas

Ensayo	32*)	33	34*)	35
Profundidad de penetración residual de la cabeza de medición a 100°C (en %)	7	66	26	80
Profundidad de penetración de la cabeza de medición del 50% a una temperatura de: (0°C)	57	180	66	242
Profundidad de penetración de la cabeza de medición del 90% a una temperatura de: (0°C)	94	260	126	265

*) Ejemplo comparativo

- 15 Frente a la utilización de las dispersiones puras de acetato de polivinilo conforme a los ensayos comparativos 32 y 34, las películas obtenidas con las dispersiones poliméricas conformes a la invención presentan una estabilidad claramente superior en el caso de una carga térmica. Esta propiedad se corresponde con el punto de reblandecimiento y es una medida de la estabilidad térmica de las películas poliméricas. Valores de la estabilidad térmica sorprendentemente elevados mostraban las películas preparadas por la forma de ejecución particular de las dispersiones poliméricas conformes a la invención con ciclodextrinas (ensayo 35). El efecto observado va claramente más allá de un puro efecto aditivo. El transcurso detallado de cada uno de los valores de medida se muestra de forma comparativa en la figura 3.
- 20

Tabla 13a: Composición de las dispersiones

Ensayo	36*)	37	38*)	39	40*)	41	42*)	43	44*)	45
PvAc tipo 2	100	100								
PvAc tipo 3	-	-	100	100						
PvAc tipo 4					100	100				
PvAc tipo 7							100	100		
PvAc tipo 8									100	100
Sol de sílice tipo 13		30		30		30		30		30

Tabla 13b: Propiedades termomecánicas

Ensayo	36*)	37	38*)	39	40*)	41	42*)	43	44*)	45
Profundidad de penetración residual a 100°C (en %)	58	92	55	85	60	85	38	78	0	35

*) Ejemplo comparativo

- 5 Frente a la utilización de las dispersiones puras de acetato de polivinilo conforme a los ensayos comparativos 36, 38, 40, 42 y 44, las películas preparadas con las dispersiones poliméricas conformes a la invención presentan una estabilidad claramente superior en el caso de carga térmica. Esta propiedad se corresponde con el punto de reblandecimiento y es una medida de la estabilidad térmica de las películas poliméricas. El transcurso detallado de cada uno de los valores de medida se muestra de forma comparativa en la figura 4.
- 10 Figura 2: transcurso de las mediciones de la estabilidad con carga térmica de películas de dispersiones conformes a la tabla 11.
En ella, PVAc nº 1 = ensayo 26, PVAc nº 9 = ensayo 29
Figura 3: transcurso de las mediciones de la estabilidad con carga térmica de películas de dispersiones conformes a la tabla 12, ensayo 32 – 35 (conformes a la invención: ensayos 33 y 35)
- 15 Figura 4a: transcurso de las mediciones de la estabilidad con carga térmica de películas de dispersiones de PVAc puras conforme a las tablas 1 y 2 (PVAc tipos 2, 3, 4, 7 y 8)
Figura 4b: transcurso de las mediciones de la estabilidad con carga térmica de películas de los tipos de dispersión de PVAc 2, 3, 4, 7 y 8 en combinación con sol de sílice. Tabla 11 ensayos 37, 39 41, 43, 45.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de dispersiones poliméricas acuosas como adhesivos, las cuales contienen
 - a) al menos una dispersión que contiene acetato de polivinilo y/o al menos un copolímero de acetato de polivinilo,
 - 5 b) al menos una dispersión acuosa de dióxido de silicio, que es un sol de sílice acuoso con un diámetro medio de partículas de las partículas de SiO₂ de 1 a 400 nm, y
 - 10 c) un oligómero o polímero que contiene grupos OH, caracterizado porque el o los oligómero(s) o polímero(s) que contienen los grupos OH son uno o varios hidroxilacrilato(s), hideroxilalquilcelulosa(s), policloroprenos que contienen grupos hidroxilo y/o ciclodextrinas, siendo la proporción total de los polímeros dispersos (a) y (c) de 55 a 96% en peso y la de la dispersión de dióxido de silicio (b) de 4 a 20% en peso, refiriéndose los datos porcentuales al peso de las partes no volátiles y que suman hasta 100%.
2. Utilización conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque las dispersiones poliméricas se emplean como adhesivos en la encuadernación de libros, en el encolado de la madera o como adhesivo para baldosas.
3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque las partículas de SiO₂ presentan tamaños de 15 partículas primarias de 5 a 100 nm.
4. Utilización conforme al menos a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque las partículas de SiO₂ se presentan como partículas primarias discretas sin reticular.
5. Utilización conforme al menos a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque las partículas de 20 acetato de polivinilo y/o de copolímero de acetato de polivinilo presentan un diámetro medio de partícula de 70 a 300 nm.
6. Utilización conforme al menos a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el o los oligómero(s) o polímero(s) que contienen grupos OH son una o varias hidroxilalquilcelulosa(s) y/o ciclodextrina(s).
7. Utilización conforme al menos a una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el o los oligómero(s) o polímero(s) que contienen grupos OH son una o varias ciclodextrina(s).
- 25 8. Sustratos, caracterizados porque están encolados entre sí con una de las dispersiones poliméricas conformes al menos a una de las reivindicaciones 1 a 7.

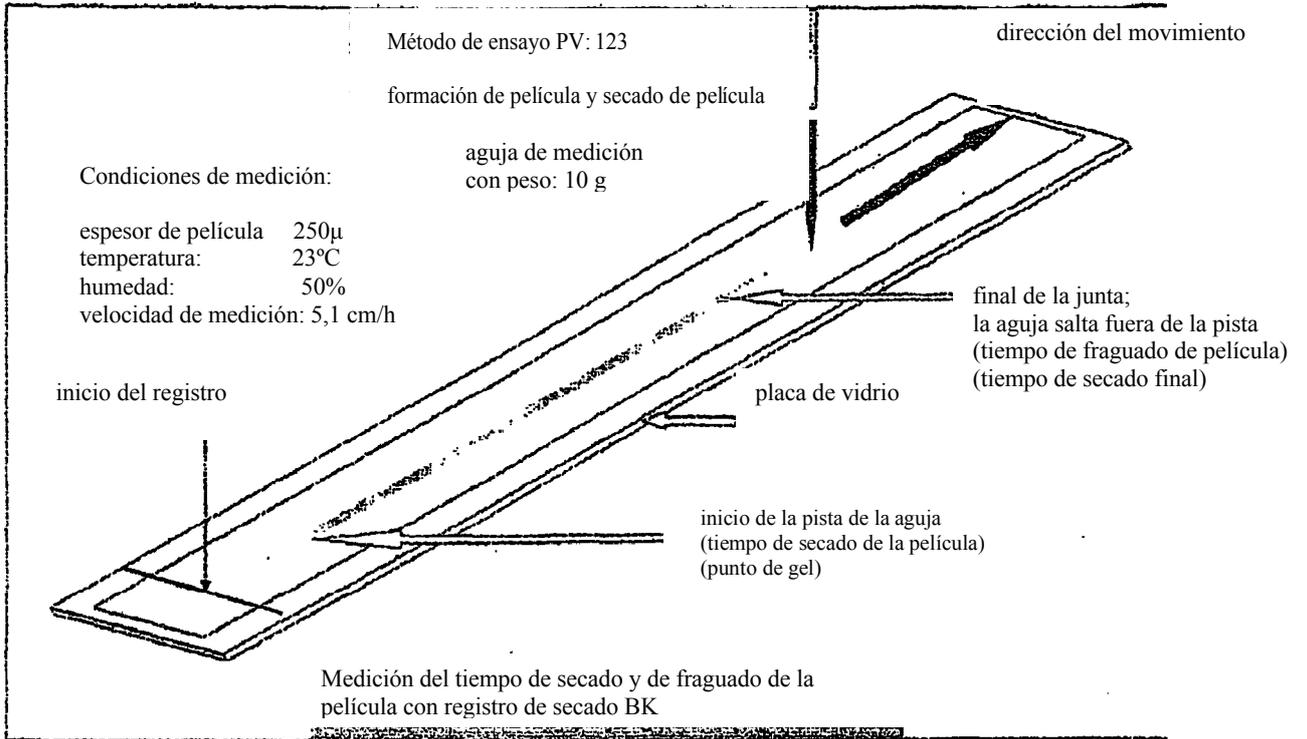


Fig. 1

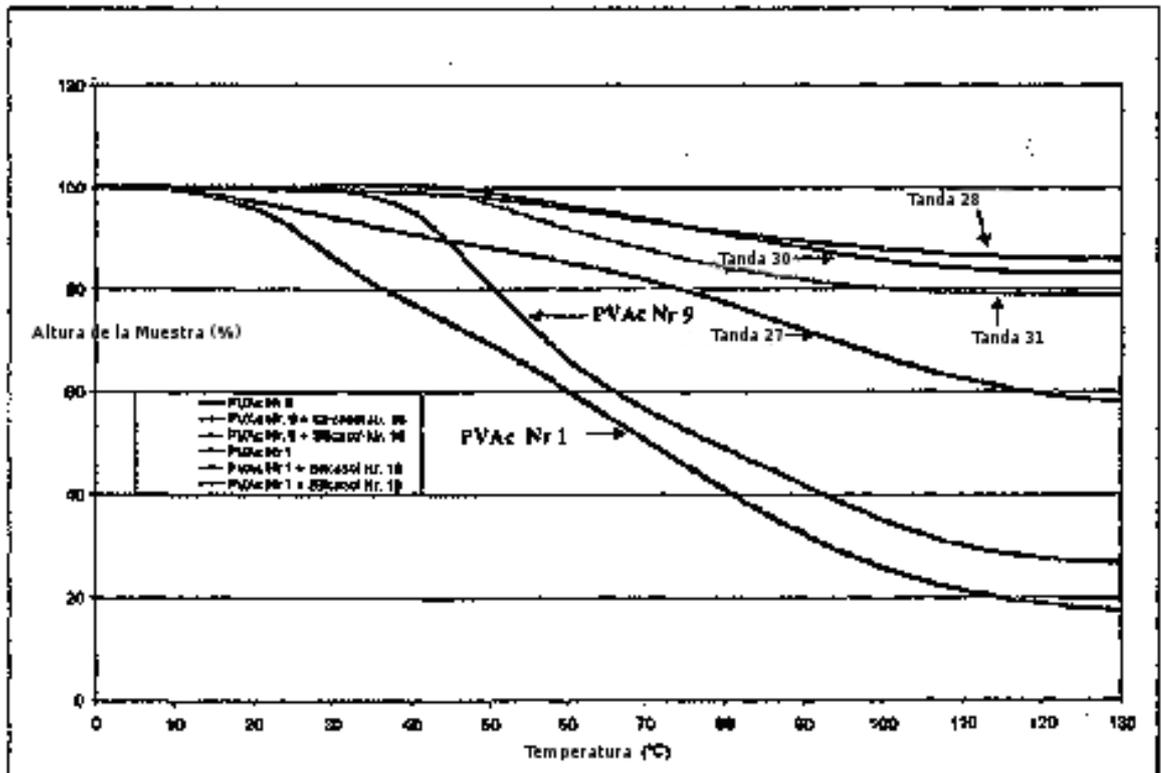


Fig. 2

Medidas TMA (análisis termomecánico)

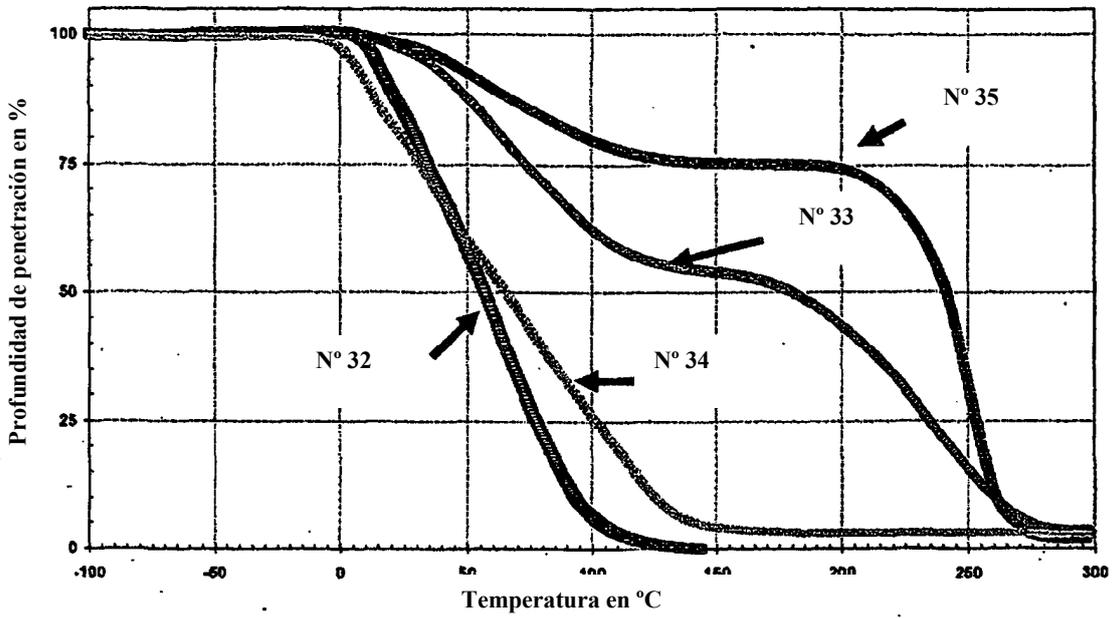


Fig. 3

Medidas TMA Material bruto PVAc

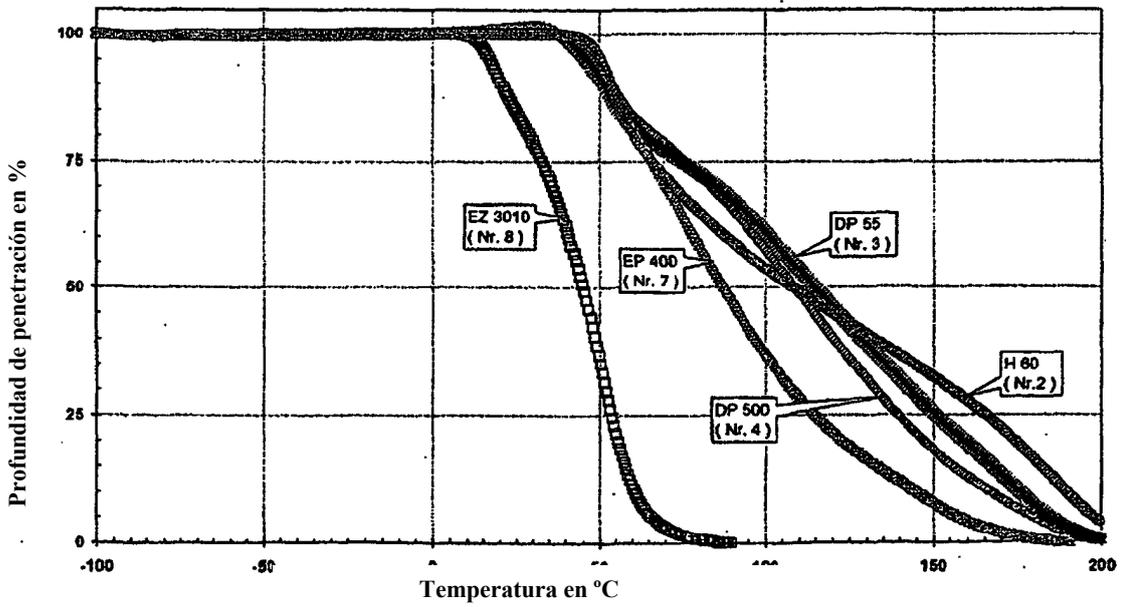


Fig. 4a

Medidas TMA Mezclas de PVAC – sol de sílice

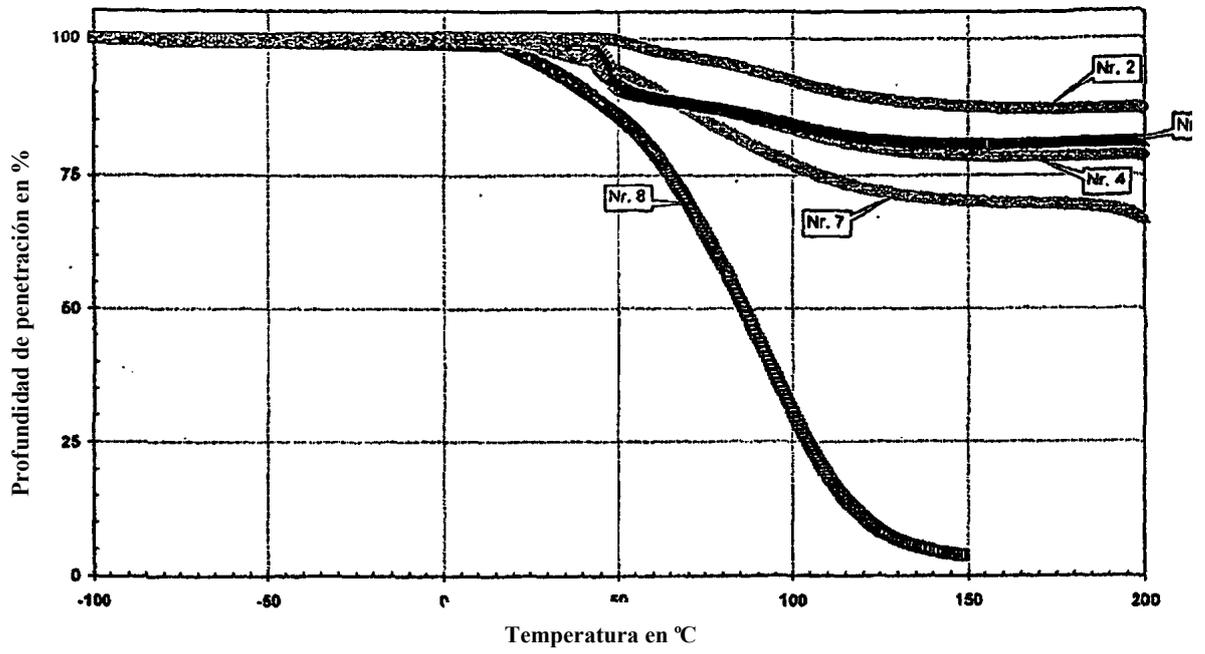


Fig. 4b