

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 558**

51 Int. Cl.:

C09J 129/04 (2006.01)

C09J 7/00 (2008.01)

C09J 131/04 (2006.01)

C08K 5/07 (2006.01)

C08K 5/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2012** **PCT/EP2012/070694**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013** **WO13057214**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012** **E 12783157 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019** **EP 2768916**

54 Título: **Composiciones adhesivas para madera**

30 Prioridad:

19.10.2011 IT MI20111898

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

24.09.2019

73 Titular/es:

VINAVIL S.P.A. (100.0%)

Viale Jenner4

20159 Milano, IT

72 Inventor/es:

ZANETTA, TITO;

CHIOZZA, FABIO y

RE, CLAUDIO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 725 558 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

Composiciones adhesivas para madera

Campo de la invención

- 5 Se desvela la formulación de un adhesivo para madera termoplástico no estructural con alta resistencia al agua (clase de durabilidad D4/5 $\geq 4,4$ N/mm² de acuerdo con el estándar EN-204/205) en base a un homopolímero o copolímero de vinilo con un alto peso molecular, que incluye al menos un alcohol de polivinilo modificado con un alto grado de hidrólisis ($> 95\%$), de manera opcional un agente de coalescencia, una sal formadora de complejo y al menos un polialdehído enmascarado. La formulación de acuerdo con la invención tiene una Temperatura Mínima de Formación de Película (MFFT) ≤ 8 °C, una resistencia al calor de acuerdo con el estándar EN-14257 mayor que 7
- 10 N/mm², una resistencia a la fluencia > 21 días de acuerdo con el estándar EN-14256, y una vida útil mayor que 3 meses. En particular, la presente invención desvela un adhesivo termoplástico para su uso en la unión de la madera no estructural caracterizado por una clase de resistencia al agua superior de acuerdo con el estándar EN-204, altas características mecánicas (resistencia a las variaciones de temperatura y la carga estática), y una excelente vida útil.

Antecedentes de la invención

- 15 El uso de alcohol de polivinilo (PVOH) como coloide protector en la polimerización en emulsión de acetato de vinilo se conoce desde hace tiempo, como lo son las ventajas concedidas a un adhesivo basado en acetato de polivinilo (PVAc) por la presencia de PVOH, tal como una reología adecuada, una buena adhesión a sustratos de celulosa, un ajuste de la velocidad, y una alta cohesión de la película de polímero. Sin embargo, para algunas aplicaciones la presencia de PVOH puede constituir un inconveniente, como consecuencia de la hidrofilia confiere a la película de
- 20 polímero. Por esta razón, la elección del tipo y la cantidad de PVOH es crucial en la determinación de las características de rendimiento de un PVAc disperso, en especial cuando se usa para formular un adhesivo resistente al agua.

- El alcohol de polivinilo más comúnmente usado en la polimerización en emulsión tiene un grado intermedio de hidrólisis (entre 85 y 92%), que garantiza el mejor equilibrio entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas. Los
- 25 alcoholes de polivinilo con un mayor grado de hidrólisis ($> 95\%$) normalmente se añaden posteriormente, ya que no garantizan una suficiente estabilidad coloidal de la dispersión PVAc. Sin embargo, la Patente US 5.434.216 demuestra que el PVOH con un mayor grado de hidrólisis mezclado con alcoholes de polivinilo con un grado intermedio de hidrólisis se puede usar en la polimerización para mejorar la resistencia al agua de las dispersiones de PVAc. Además, algunos PVOH con un alto grado de hidrólisis, modificados con etileno, están disponibles en el
- 30 mercado que garantizan un mejor equilibrio entre la resistencia al agua de la película de polímero y la estabilidad de la dispersión que los alcoholes de polivinilo estándares, como se demuestra en las Patentes US 6.451.898 y EP 0.692.494.

- En la clase de adhesivos de alto rango no estructurales resistentes al agua ("adhesivos D4"), las características requeridas, además de la resistencia al agua (D4/5 ≥ 4 N/mm² de acuerdo con el estándar EN-204/205) son de alta
- 35 resistencia al calor (WATT91 ≥ 7 mm² de acuerdo con el estándar EN-14257), una resistencia de carga estática (fluencia ≥ 21 días de acuerdo con el estándar EN-14256), una Temperatura Mínima de Formación de Película (MFFT ≤ 8 °C) y buena vida útil (es decir, viscosidad y valores de pH constantes, y el mantenimiento de rendimiento del adhesivo a lo largo del tiempo).

- En la técnica anterior, estas características se obtienen habitualmente por medio de la inserción de un comonomero autorreticulante (N-metilolacrilamida) en el PVAc y la formulación posterior de la dispersión con coalescente y una
- 40 solución de AlCl₃; esta último, así como también enmascara los grupos hidrófilos de PVOH (con un grado medio de hidrólisis) por complejación, proporciona el pH ácido para la reticulación de NMA. Sin embargo, con esta técnica una adición adicional de agente de reticulación (isocianato alifático o sal de Cr(III)) es necesario para obtener la resistencia al agua de acuerdo con la clase de durabilidad D4, en una formulación que en ese punto tiene estabilidad
- 45 limitada a lo largo del tiempo (unas horas); por lo tanto, se denomina como un adhesivo D4 de dos componentes. Por otra parte, el uso de NMA da las cantidades significativas de adhesivo de formaldehído, y se pueden generar cantidades adicionales en la reacción de reticulación (autocondensación de los grupos metilol).

- La cantidad de PVOH también suele ser importante en la determinación de las características de la aplicación de la dispersión PVAc. Si bien un incremento en la cantidad de PVOH influye de manera favorable en la resistencia al
- 50 calor del adhesivo, al actuar sobre la cohesión de la película de polímero, por lo general tiene un efecto adverso sobre la resistencia al agua, con el resultado de que normalmente se obtiene una de las dos características, pero nunca ambas (US 3.644.257; *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 27 (1998), 61).

- Sólo la Patente EP 2000485 muestra que es posible, por el uso de PVOH con un alto grado de hidrólisis y la inserción de comonomeros de (met)acrilamida, para obtener un adhesivo resistente al agua libre de formaldehído
- 55 (clase de durabilidad D3/3 $\geq 1,5$ N/mm²) con una buena resistencia al calor (≥ 6 N/mm²) al hacer una polimerización en emulsión de una mezcla de éster de vinilo/(met)acrilamida en presencia de un PVOH con un alto grado de hidrólisis. La formulación no usa sales de metales ácidas, y no se hace referencia a la durabilidad D4 del adhesivo.

La Patente US 5.545.684 ilustra una formulación a base de un éster de polivinilo en presencia de un coloide protector, una sal formadora de complejo y al menos un polialdehído enmascarado para producir un adhesivo para sustratos porosos que tienen alta resistencia al agua (clase de durabilidad D4/5); sin embargo, la patente no hace referencia a la resistencia al calor o a la fluencia del adhesivo, mientras que los datos de estabilidad reportados implican una vida útil de unas pocas horas, o como máximo unos pocos días, para su aplicación.

En la Patente US 6.730.718 la adición de glioxal enmascarado mejora las características de estabilidad del adhesivo preparado de acuerdo con la Patente US 5545684: sin embargo, la patente no hace referencia a la resistencia al calor o a la fluencia del adhesivo. También se mostraron incrementos de la viscosidad que, si bien son muchos más bajo que en la técnica anterior, no son adecuados para considerar el producto como un adhesivo de un solo componente.

Descripción de la invención

De manera sorprendente, se ha descubierto que una dispersión acuosa que comprende:

a) un éster de polivinilo obtenido por medio de un proceso de polimerización en emulsión por radicales, de manera opcional en presencia de b), c), e), f) y/o g)

b) al menos un alcohol de polivinilo con un grado de hidrólisis de entre 85% y 92%, en cantidades de entre 0,5 a 12% en peso del polímero

c) al menos un alcohol de polivinilo con un grado de hidrólisis > 95%, en cantidades de entre 1 a 15% en peso del polímero

d) al menos una sal metálica de ácido de Lewis

e) de manera opcional, un agente de coalescencia en una cantidad tal como para dar la dispersión formulada una MFFT $\leq 8^{\circ}\text{C}$

f) urea en cantidades de entre 0,02% y 20% en peso del polímero y

g) al menos un polialdehído enmascarado en cantidades de entre 0,1% y 5% en peso de la dispersión produce un adhesivo para madera D4 de un componente con las siguientes características:

- una resistencia al agua expresada como el valor D4/5 (EN-204) $\geq 4,4 \text{ N/mm}^2$
- una vida útil ≥ 3 meses
- una resistencia al calor expresada como el valor de la resistencia adhesiva de la unión (EN-14257) $\geq 7 \text{ N/mm}^2$
- una resistencia a la fluencia (EN-14256) ≥ 21 días.

Los monómeros adecuados para la formación de éster de polivinilo con preferencia son ésteres de vinilo de ácidos alcanoicos que tienen de 2 a 16 átomos de C, o mezclas de los mismos; estos monómeros están presentes en cantidades de 70 a 100% en peso de los monómeros totales. Este grupo incluye, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo y versatato de vinilo.

Se puede usar cualquier otro monómero o mezcla monomérica capaz de ser copolimerizada con ésteres de vinilo, en la cantidad de hasta 30% en peso de los monómeros totales.

Por ejemplo, otro componente monomérico puede pertenecer a la clase de (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de C en la cadena de alquilo, pueden estar constituidos por uno o más diésteres de ácido dicarboxílico insaturados y/o pertenecen a la clase de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y/o halogenados insaturados; los ejemplos de estos son acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, maleato de dibutilo, etileno, propileno, estireno y cloruro de vinilo. También son adecuados monómeros que contienen grupos funcionales reactivos (epoxi, carbonilo, hidroxilo), tales como acrilamida de diacetona, metacrilato de glicidilo y acrilato de hidroxietilo.

La dispersión de acuerdo con la invención se prepara a través de polimerización en emulsión en reactores refrigerados con chaquetas equipados con agitador y condensador de velocidad variable, en presencia de iniciadores de radicales tales como persulfatos o peróxidos, y de manera opcional en la presencia de agentes reductores tales como ácido ascórbico o metabisulfito de sodio. La cantidad de iniciadores se establece en base a las condiciones de reacción y el peso molecular deseado, y oscila entre 0,001% y 1% en peso de los monómeros totales, con preferencia entre 0,02% y 0,1%. De manera típica, se añade parte del iniciador a la carga inicial del reactor, mientras que el resto se dosifica, junto con los monómeros, durante un tiempo de 2 a 6 horas.

El éster de polivinilo se prepara en presencia de al menos un alcohol de polivinilo con un grado intermedio de

hidrólisis (entre 85% y 92%) en cantidades de entre 0,5 y 12% en peso del polímero, y al menos un alcohol de polivinilo con un alto grado de hidrólisis (> 95%) en cantidades de entre 1 y 15% en peso del polímero. El alcohol de polivinilo con un alto grado de hidrólisis puede ser del tipo estándar, o, con preferencia, el tipo modificado de etileno, en el que el etileno está presente por lo general en cantidades que van del 1% a 6% molar. Los alcoholes de polivinilo se pueden añadir en parte en la carga inicial del reactor, ingresado en parte durante la reacción de polimerización, y/o parcialmente añadido posteriormente a la dispersión al final de la reacción. Ellos se añaden con preferencia a la carga inicial antes del comienzo de la polimerización.

Además de dichos alcoholes de polivinilo, se pueden usar tensioactivos aniónicos o no iónicos u otros coloides protectores, en cantidades de hasta un 3% en peso del polímero. Los tensioactivos aniónicos incluyen, por ejemplo, sales de sodio o de amonio de sulfatos de éter de alquilo, sulfonatos de alquil arilo, fosfatos de éter de alquilo y sulfonatos de alcano. Los tensioactivos no iónicos incluyen alcoholes grasos etoxilados y etoxilatos de alquil fenol.

Las dispersiones de acuerdo con la invención se producen con un contenido de sólidos de entre 30% y 70%, con preferencia entre 48% y 60%. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de entre 50 °C y 95 °C, con preferencia entre 70 °C y 85 °C, con una carga inicial que contiene hasta 50% de los monómeros, y el resto se dosifica después de la ignición en 2 a 8 horas. Otras cantidades de iniciadores (térmicos o redox) se añaden en las etapas finales de la reacción para llevar la conversión a valores muy cercanos a 100%. Durante la reacción el pH se mantiene entre 3 y 6 (con preferencia entre 3 y 5) con el uso de tampones tales como acetato de sodio, en cantidades de hasta 0,5% en peso de los monómeros totales.

Las sales ácidas que contienen un catión polivalente complejable por el alcohol de polivinilo son del tipo descrito en la Patente DE A3942628, y se añaden al final de la reacción de polimerización en cantidades que oscilan entre 0,05% y 10% del polímero. Con preferencia se usan $AlCl_3$ o $Al(NO_3)_3$.

Dependiendo de la Tg del éster de polivinilo, puede ser necesario añadir agentes o plastificantes de coalescencia para obtener una Temperatura Mínima de Formación de Película de la dispersión ≤ 8 °C, una característica comúnmente requerida en la práctica técnica. Los más ampliamente usados incluyen, por ejemplo, (poli)etilenglicoles, propilenglicoles, acetato de butil carbitol, carbonatos y mezclas de ésteres de ácidos mono- y bicarboxílicos. La adición de adyuvantes de formación de película es variable hasta un máximo de 10% en peso del polímero, y la elección del tipo y la cantidad de coalescente o plastificante es crucial en la determinación de las actuaciones del adhesivo, en especial las actuaciones más estrechamente relacionadas con las propiedades mecánicas del polímero (calor y resistencia a la fluencia). Es conocido en la práctica técnica que a medida que incrementa el contenido de coalescente y plastificante, el polímero se ablanda, lo que conduce a un deterioro de sus propiedades mecánicas.

Se ha descubierto ahora de manera sorprendente que la adición de urea no sólo no empeora los rendimientos del adhesivo (como ya se ha indicado en la Patente EP 2000485 para los productos que contienen PVOH con un alto grado de hidrólisis), sino que mejora de manera considerable la estabilidad de la viscosidad de la dispersión preparada de acuerdo con la invención. La urea se puede añadir en cantidades de entre 0,02% y 20%, con preferencia entre 0,1% y 8% en peso del polímero.

Se sabe de numerosos estudios que el efecto de polialdehídos (ya sea libre o en forma de aducto) en alcohol de polivinilo de reticulación reduce de manera considerable su hidrofilia (las Patentes US 7.807.749, US 20060252855, EP A 0 191 460, US 5.545.684, US 6.730.718), que confiere a una dispersión de acetato de polivinilo, estabilizada con alcohol de polivinilo y añadido de polialdehídos, alta resistencia al agua en ebullición (D4/5) de acuerdo con el estándar UNI EN-204 (US 5545684, US 6730718). Sin embargo, en todos estos casos, la estabilidad de la dispersión formulada de este modo es tal que el adhesivo no puede ser descrito como un adhesivo de un solo componente a partir del punto de vista de la práctica técnica.

En el caso específico al que se refiere la presente invención, sin embargo, se descubrió de manera sorprendente que incluso en la presencia de un solo polialdehído, el uso de un exceso molar de un agente de enmascaramiento y urea incrementa de manera considerable la estabilidad de la dispersión a más de 3 meses, sin empeoramiento en los rendimientos del adhesivo. Los polialdehídos usados con preferencia son dialdehídos lineales de la serie oxálica-adípica, mientras que el agente de enmascaramiento preferido es metabisulfito de sodio.

La dispersión formulada de este modo posee todas las características de un "adhesivo D4" de un componente de alto rango:

- una resistencia al agua expresada como el valor D4/5 (EN-204) $\geq 4,4$ N/mm²
- una vida útil ≥ 3 meses
- una resistencia al calor expresada como el valor de la resistencia adhesiva de la unión (EN-14257) ≥ 7 N/mm²
- una resistencia a la fluencia (EN-14256) ≥ 21 días.

La formulación de adhesivo para madera de acuerdo con la invención también puede incluir otros componentes

usados de manera convencional, tales como biocidas, agentes antiespumantes, espesantes y cargas inorgánicas, que por lo general son útiles para garantizar la capacidad de almacenamiento y/o aplicación de la máquina.

Procedimientos de evaluación

1) Determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción de uniones solapadas.

- 5 Adhesivo para madera para uso no estructural con exposición frecuente a agua corriente o condensada (durabilidad D4).

La evaluación se lleva a cabo de acuerdo con los estándares EN 204 y EN 205.

	Tipo de soporte:	Haya (<i>Fagus sylvatica</i>) no evaporada
	Densidad de la madera, en kg/m ³ :	700 ± 50
10	Contenido de humedad de la madera, %:	12 ± 1
	Cantidad de adhesivo g/m ² / esparcimiento:	150 ± 10 / ambos lados
	Tiempo abierto en minutos:	máx. 1
	Tiempo cerrado en minutos:	aprox. 4
	Tiempo de presión a (23 ± 2) °C:	2 horas
15	Presión aplicada, N/mm ² :	0,8 ± 0,1

2) Determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción de uniones solapadas a alta temperatura (WATT91)

La evaluación se lleva a cabo de acuerdo con el estándar EN 14257

	Tipo de soporte:	Haya (<i>Fagus sylvatica</i>) no evaporada
	Densidad de la madera, kg/m ³ :	700 ± 50
20	Contenido de humedad de la madera, %:	12 ± 1
	Cantidad de adhesivo g/m ² / esparcimiento:	150 ± 10 / ambos lados
	Tiempo abierto en minutos:	máx. 1
	Tiempo cerrado en minutos:	aprox. 4
	Tiempo de presión a (23 ± 2) °C:	2 horas
25	Presión aplicada, N/mm ² :	0,8 ± 0,1

3) Adhesivos para madera para uso no estructural: metodología de prueba y requisitos para la determinación de la resistencia a la carga estática a largo plazo

La evaluación se lleva a cabo de acuerdo con el estándar EN 14256

	Tipo de soporte:	Haya (<i>Fagus sylvatica</i>) no evaporada
30	Densidad de la madera, kg/m ³ :	700 ± 50
	Contenido de humedad de la madera, %:	12 ± 1
	Cantidad de adhesivo g/m ² / esparcimiento:	150 ± 10 / un lado
	Tiempo abierto en minutos:	máx. 1
	Tiempo cerrado en minutos:	aprox. 4
35	Tiempo de presión a (23 ± 2) °C:	2 horas
	Presión aplicada, N/mm ² :	0,8 ± 0,1

4) Vida útil

La prueba de vida útil implica el control de la dispersión en diferentes condiciones de calor para establecer si el

adhesivo se somete a alteraciones significativas.

Se monitorean las características físico-químicas (viscosidad y pH) y las características de aplicación (D4, WATT91, etc.).

La prueba se lleva a cabo a dos temperaturas diferentes:

- 5 - 23 °C, el almacenamiento en condiciones ideales
- 50 °C, el almacenamiento en condiciones críticas.

a) Almacenamiento a 23 °C.

10 Una porción de adhesivo se coloca en un recipiente de vidrio sellado de manera hermética, se miden la viscosidad inicial Brookfield y el pH, y el recipiente se almacena, sellado, en un ambiente con aire acondicionado a 23 °C y 50% de HR (humedad relativa).

A intervalos regulares, por lo general 15 y 30 días, se miden la viscosidad Brookfield y el pH, y se registra cualquier alteración en el adhesivo (variaciones de color, engrosamiento o coagulación, separaciones de fases con formación de una capa acuosa, olor o sedimento).

15 El monitoreo puede continuar durante hasta 6 meses, se toman mediciones mensuales de la viscosidad Brookfield y el pH.

El resultado de la prueba, para cada período de tiempo considerado, se expresa como el porcentaje de variación de la viscosidad, pH y cualquier alteración observada.

b) Almacenamiento a 50 °C.

20 Una porción de adhesivo se coloca en un recipiente de vidrio sellado de manera hermética, se miden la viscosidad Brookfield y el pH inicial, y el recipiente se almacena, sellado, en una estufa de laboratorio termostática capaz de mantener una temperatura de 50 ± 1 °C a lo largo del tiempo. A intervalos regulares, por lo general de 15 y 30 días, se miden la viscosidad Brookfield y el pH (después de un período de reacondicionamiento mínimo de 4 horas a 23 °C y 50% de HR), y se registra cualquier alteración en el adhesivo (variaciones de color, engrosamiento o coagulación, separaciones de fases con formación de una capa acuosa, olor o sedimento).

25 El resultado de la prueba, para cada período de tiempo considerado, se expresa como el porcentaje de variación de la viscosidad, pH y cualquier alteración observada.

c) Monitoreo de las actuaciones a lo largo del tiempo.

30 Las pruebas específicas (por ejemplo, D4 de resistencia al agua, etc.) se repiten a intervalos predeterminados (por lo general una vez al mes) en las muestras almacenadas en un ambiente con aire acondicionado y temperatura constante y humedad (23 °C y 50% de HR).

Los resultados obtenidos se comparan con el rendimiento original.

5) *Determinación de la temperatura mínima de formación de película (MFFT)*

La prueba se lleva a cabo de acuerdo con el estándar UNI 8490 parte 14.

35 Sobre una placa metálica plana perfectamente horizontal, se forma un gradiente de temperatura adecuado entre una fuente caliente y una fría. Cuando se alcanza la temperatura de trabajo, una o más capas de película se extienden sobre la placa (empezando desde el extremo más caliente); una corriente de aire seco ayuda al secado.

La MFFT es la temperatura límite en la que la película de polímero no es transparente y continua.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran de manera adicional la invención, sin limitarla.

40 Preparación de la dispersión de base

150 g de agua, 840 g de solución al 10% de Exceval RS2117 (alcohol de polivinilo con un alto grado de hidrólisis [99%] modificado con etileno), solución de 125 g de 12% de Mowiol 4788 (alcohol de polivinilo con un grado intermedio de hidrólisis [88%]), 1,6 g de Rhodacal DS4 (solución al 25% de tensioactivo aniónico, sulfonato de alquil arilo), 0,5 g de Agitan 271 (agente antiespumante) y, bajo agitación, 100 g de acetato de vinilo, se cargan en un reactor de 3 litros equipado con un agitador de ancla o de compuerta, un condensador, un termopar y una chaqueta externa conectada a un baño termostático. La carga del reactor se calienta a 65 °C, y la reacción se inicia con 0,14 g de persulfato de amonio disuelto en 3 g de agua y 5 g de peróxido de hidrógeno al 3%. Después de un incremento

5 de temperatura de 4 °C el resto del acetato de vinilo (900 g) se ingresa en el reactor durante 4,5 horas, y 1 hora después del inicio del ingreso, 33 g de una solución de peróxido de hidrógeno 0,3% se alimenta en 4,5 horas. Al final del ingreso de peróxido de hidrógeno, se añaden 7,6 g de una solución al 5% de persulfato de amonio en 30 minutos, y después de haber sido dejado reposar durante 60 minutos a temperatura máxima, se lleva a cabo el pelado al vacío para reducir el monómero residual y/o enfriar el producto.

La dispersión obtenida de este modo tiene un contenido de sólidos de 50,0%, una viscosidad Brookfield RVT de 9500 mPa*s (20 rpm, 23 °C, husillo 5), 0,014% de coágulos a 75 micrones, y un pH de 3,9.

Ejemplo 1 adhesivo D4 de un componente de alto rango

10 Se añaden 19,8 g de carbonato de propileno emulsionado en 20,7 g de solución al 10% de Exceval RS2117, 24,2 g de solución acuosa de 28% de AlCl_3 , 5,0 g de urea y 11,2 g de una mezcla consistente en 5,9 g de solución de glutaraldehído al 24% y 5,3 g de metabisulfito de sodio a 920 g de la dispersión de base. El adhesivo acabado tiene un contenido de sólidos de 50,1%, un pH de 3,1 y una viscosidad Brookfield RVT de 9800 mPa*s (20 rpm, 23 °C, husillo 5). Los resultados de las pruebas de aplicación se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2 de la Patente US 5.545.684

15 550 g de agua, 428 g de solución al 14% de Mowiol 18-88, 1,2 g de solución al 5% de sulfoxilato de formaldehído de sodio (SFS) y 1 g de Agitan 271 se cargan en un reactor de 3 litros equipado con un agitador de ancla o de compuerta, un condensador, un termopar y una chaqueta externa conectada a un baño termostático: se añaden 50 g de acetato de vinilo con agitación. La carga del reactor se calienta a 50 °C, y la reacción se inicia entonces con 1,7 g de 12,3% de hidroperóxido de terc-butilo. Cuando se agota la exotermia de la fase de encendido, el resto del acetato
20 de vinilo (950 g) se alimenta en el reactor en 3 horas de manera simultánea con 51 g de una solución de 1,2% de hidroperóxido de terc-butilo y 51 g de una solución de 0,6% del SFS. 20 minutos después del final de los ingresos, se añaden 2 g de una solución al 5% de hidroperóxido de terc-butilo y 4 g de una solución al 1% de SFS; después de haber sido dejado reposar durante 30 minutos a temperatura máxima, se enfría el producto. Se añaden lentamente 40 g de acetato de butil carbitol.

25 La dispersión obtenida de este modo tiene un contenido de sólidos de 52,0%, una viscosidad Brookfield RVT de 45.000 mPa*s (20 rpm, 23 °C, husillo 6), 0,029% de coágulos a 75 micrones, y un pH de 3,9.

30 Se añaden 57 g de 28% de AlCl_3 a la dispersión, y después de 24 horas, se añaden 53 g de 20% de aducto de bisulfito de glutaraldehído (GABNA). El adhesivo, diluido de manera adecuada, tiene un contenido de sólidos de 49,7%, un pH de 2,8 y una viscosidad Brookfield RVT de 16.000 mPa*s (20 rpm, 23 °C, husillo 5). Los resultados de las pruebas de aplicación se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo		D3 (N/mm ²) de ac. con el estándar EN 204/EN 205	D4 (N/mm ²) de ac. con el estándar EN 204/EN 205	MFFT (°C)	WATT91 (N/mm ²) de ac. con el estándar EN 14257	Resistencia a la fluencia (días) de ac. con el estándar EN 14256	△ % de viscosidad/pH después de 72 hs (23 °C, 50% de HR)	△ % de viscosidad/pH después de 1 mes (50 °C)
Dispersión de base		1,7	-	1,4	7,3	-	-	-
1	D4 de la invención	-	4,7	6	7,4	> 21	2/3,1	25/3,0
2	D4 comparativa	-	5,3	8,5	5,1	4	colapso	colapso

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva resistente al agua de alto rendimiento "libre de formaldehído" para maderas en forma de una dispersión acuosa que comprende:
 - a) un éster de polivinilo;
 - 5 b) al menos un alcohol de polivinilo con un grado de hidrólisis que varía de 85% a 92% en cantidades que varían de 0,5% a 12% en peso en base al polímero;
 - c) al menos un alcohol de polivinilo con un grado de hidrólisis > 95% en cantidades que varían de 1% a 15% en peso en base al polímero;
 - d) al menos una sal metálica de ácido de Lewis;
 - 10 e) de manera opcional un agente de coalescencia en cantidades tales como para dar a la dispersión formulada una MFFT (Temperatura Mínima de Formación de Película) $\leq 8^{\circ}\text{C}$;
 - f) urea en una cantidad que varía de 0,02% a 20% en peso en base al polímero, y
 - g) un polialdehído enmascarado.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el éster de polivinilo se obtiene por medio de un proceso de polimerización en emulsión por radicales, de manera opcional en presencia de b), c), e), f) y g).
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el éster de polivinilo se prepara por medio de la polimerización de ésteres de vinilo de ácidos alcanoicos que tienen de 2 a 16 átomos de C, con preferencia acetato de vinilo.
4. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3, en la que los ésteres de vinilo están presentes en una cantidad mínima de 70% de los monómeros totales.
5. Una composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el alcohol de polivinilo con un grado de hidrólisis > 95% se modifica con etileno.
6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polialdehído enmascarado está presente en cantidades que varían de 0,1% a 5% en peso en base a la dispersión.
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el polialdehído es un dialdehído lineal de la serie oxálica-adípica y el agente enmascarante es metabisulfito de sodio.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el metabisulfito de sodio está presente en el doble de la cantidad del equivalente molar de dialdehído.
9. Una composición D4 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 6 a 8 que también tiene una resistencia al agua expresada como el valor D4/5 de la unión (EN-204) $\geq 4,4\text{ N/mm}^2$, una vida útil ≥ 3 meses, una MFFT $\leq 8^{\circ}\text{C}$, una resistencia al calor expresada como el valor de resistencia a la tracción de la unión (EN-14257) $\geq 7\text{ N/mm}^2$ y una resistencia a la fluencia (EN-14256) ≥ 21 días.