(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 726 050**

(51) Int. Cl.:

C09J 131/04	(2006.01)
C08K 3/16	(2006.01)
C08K 5/053	(2006.01)
C08F 218/08	(2006.01)
B32B 21/04	(2006.01)
C08F 218/10	(2006.01)
C08F 210/02	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2016** **PCT/EP2016/050357**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016** **WO16113211**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2016** **E 16700271 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 3230394**

(54) Título: **Dispersiones poliméricas acuosas para adhesivos**

(30) Prioridad:

14.01.2015 DE 102015200498

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2019

(73) Titular/es:

WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE

(72) Inventor/es:

SCHRÖGEL, PAMELA;
BAUERS, FLORIAN y
PANKOW, OLIVER

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 726 050 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones poliméricas acuosas para adhesivos

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección, así como a correspondientes polvos poliméricos redispersables en agua, a procedimientos para su producción, así como a su empleo, a modo de ejemplo en agente de revestimiento o adhesivos, en especial como aditivo para cola de carpintero o pegamento para papel, o como pegamento para otros materiales de envasado.

Como agentes de revestimiento o adhesivos se emplean frecuentemente polímeros en emulsión estabilizados con alcohol polivinílico. De este modo, el documento GB 2089355 describe pegamentos para papel a base de acetato de polivinilo. El documento EP 2138548 y el documento WO 2013/057214 enseñan dispersiones poliméricas acuosas, estabilizadas con alcoholes polivinílicos completamente saponificados, con contenido en formaldehído reducido, así como su empleo en adhesivos, a modo de ejemplo para el pegado de madera, papel o materiales de envasado. El documento EP 1777241 se ocupa de dispersiones poliméricas como agente aglutinante, o bien agente adhesivo, a modo de ejemplo para materiales no tejidos, madera o papel, e indica el empleo de polímeros estabilizados con coloides de proteción para la mejora de la resistencia en húmedo de los productos. El documento WO 2013/123188 recomienda la adición de plastificantes especiales para la mejora de la estabilidad de viscosidad de adhesivos. Del documento DE 10054162 se pueden extraer agentes aglutinantes para la producción de placas prensadas de madera. El documento EP 1493793 enseña dispersiones poliméricas acuosas para composiciones de pegamento con propiedades reológicas mejoradas, y estabilidad en agua mejorada tras aplicación. El documento DE 3134334 describe pegamentos acuosos a base de dispersiones poliméricas acuosas, sales de metales alcalino(térreos), y en caso dado agentes humectantes, a modo de ejemplo alcoholes, así como, en caso dado, coloides de protección hidrosolubles, como alcoholes polivinílicos saponificados parcialmente.

Las dispersiones poliméricas convencionales, estabilizadas con coloide de protección, tienden desventajosamente al aumento de viscosidad durante el almacenamiento y, por lo tanto, no son suficientemente estables al almacenamiento. Este problema se produce en medida especial en el caso de empleo de alcoholes polivinílicos completamente saponificados como coloide de protección. Para el aumento de la estabilidad al almacenaje de dispersiones poliméricas acuosas, o bien de los pegamentos acuosos formulados con éstas, hasta el momento se recomendó la adición de urea. No obstante, la urea se muestra nociva para la resistencia al agua de los correspondientes productos de aplicación, como uniones adhesivas, y puede influir negativamente sobre las propiedades reológicas, como viscosidades, de las dispersiones poliméricas, o bien de los pegamentos. También adiciones eventuales de sales de aluminio, como cloruro de aluminio, pueden ejercer un efecto negativo sobre la estabilidad al almacenaje, ya que tales sales pueden conducir a un espesamiento de dispersiones poliméricas acuosas y pegamentos acuosos. Éste puede ser el caso en especial si los polímeros contienen comonómeros reticulables, como N-metilolacrilamida.

A la vista de estos antecedentes existía la tarea de mejorar la estabilidad al almacenaje de dispersiones poliméricas acuosas o mejorar la estabilidad al almacenaje de formulaciones de pegamento que contienen tales dispersiones poliméricas; es decir, durante el almacenaje a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, a modo de ejemplo hasta 50ºC, se debía producir una modificación nula o poco considerable, preferentemente no se debía producir un aumento significativo de la viscosidad. Esta tarea se solucionará con dispersiones poliméricas que contienen alcoholes polivinílicos completamente saponificados como coloide de protección. Además, los productos de aplicación presentarán una resistencia al agua mejorada de ser posible.

Esta tarea se solucionó sorprendentemente con dispersiones poliméricas que contienen una o varias sales de metales alcalino(térreos), así como uno o varios alcoholes, que portan al menos un grupo alcohol, y en caso dado uno o varios grupos funcionales adicionales, seleccionados a partir del grupo que comprende grupos amina, ácido carbamínico, mercaptano, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, halogenuro, carboxilo, alcoxi, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico, siendo la suma del número de grupos alcohol y de otros grupos funcionales de los alcoholes ≥ 2, conteniendo las dispersiones poliméricas uno o varios alcoholes polivinílicos completamente saponificados con un grado de hidrólisis de ≥ 90 % en moles.

En lo sucesivo, los alcoholes según la invención se denominan también alcoholes di- o polifuncionales. Hasta el momento, tales alcoholes, en especial alcanodioles, se emplearon frecuentemente en combinación con compuestos de isocianato para la puesta a disposición de composiciones reticulables.

Son objeto de la invención dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección, caracterizadas por que están contenidas una o varias sales de metales alcalino(térreos), así como uno o varios alcoholes, que portan al menos un grupo alcohol, y en caso dado uno o

varios grupos funcionales adicionales, seleccionados a partir del grupo que comprende grupos amina, ácido carbamínico, mercaptano, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, halogenuro, carboxilo, alcoxi, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico, siendo la suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de los alcoholes ≥ 2, y comprendiendo los coloides de protección uno o varios alcoholes polivinílicos completamente saponificados con un grado de hidrólisis de ≥ 90 % en moles.

Otro objeto de la invención son procedimientos para la producción de dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección, caracterizados por que se emplean una o varias sales de metales alcalino(térreos), así como uno o varios alcoholes, que portan al menos un grupo alcohol, y en caso dado uno o varios grupos funcionales adicionales, seleccionados a partir del grupo que comprende grupos amina, ácido carbamínico, mercaptano, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, halogenuro, carboxilo, alcoxi, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico, siendo la suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de los alcoholes ≥ 2, y comprendiendo los coloides de protección uno o varios alcoholes polivinílicos completamente saponificados con un grado de hidrólisis de ≥ 90 % en moles.

Como metales alcalino(térreos) se pueden emplear todos los metales alcalinos o alcalinotérreos. Son preferentes los metales alcalinos. Los metales alcalino(térreos) se presentan generalmente como cationes en las sales. Son metales alcalinotérreos preferentes calcio y magnesio. Son metales alcalinos preferentes litio, sodio y potasio. El más preferente es litio.

Las sales de metales alcalino(térreos) pueden contener en general cualquier anión, como por ejemplo carboxilatos, carbonatos, sulfatos, nitratos, ácidos sulfónicos, como triflatos, hipohalogenuros o halogenuros. En este caso son preferentes acetatos, citratos, sulfatos, triflatos o halogenuros, en especial cloruros. Los aniones en las sales de metales alcalino(térreos) son en general los contraiones de los metales alcalino(térreos).

Son ejemplos de sales preferentes de metales alcalino(térreos) halogenuros alcalinos, acetatos alcalinos, triflatos alcalinos y sulfatos alcalinos. Son especialmente preferentes cloruro de litio, acetato de litio, citrato de litio, triflato de litio y sulfato de litio. El más preferente es cloruro de litio.

Las sales de metales alcalino(térreos) tienen en general una solubilidad en agua de ≥ 1 g por litro de agua bajo condiciones normales (23/50) según la norma DIN50014.

Las dispersiones acuosas contienen preferentemente un 0,05 a un 3 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,07 a un 2 % en peso, y del modo más preferente un 0,1 a un 1 % en peso de sales de metales alcalino(terreos), referido al peso total de los polímeros a base de monómeros con insaturación etilénica.

Los alcoholes di- o polifuncionales contienen preferentemente 2 a 15, de modo especialmente preferente 3 a 10, y del modo más preferente 4 a 8 átomos de carbono. Los alcoholes di- o polifuncionales son preferentemente saturados, y de modo especialmente preferente no portan ningún grupo con insaturación etilénica. Los alcoholes di- o polifuncionales son preferentemente alifáticos. La suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de alcoholes di- o polifuncionales es preferentemente 2 a 15, de modo especialmente preferente 2 a 10, de modo más preferente 2 a 6, y del modo más preferente 2. De modo preferente, en el caso de los grupos funcionales se trata exclusivamente de grupos alcohol. Los alcoholes di- o polifuncionales contienen preferentemente ≥ 2 grupos alcohol, y del modo más preferente dos grupos alcohol. Además de grupos alcohol, los alcoholes di- o polifuncionales no contienen ningún otro grupo funcional.

Son ejemplos de alcoholes di- o polifuncionales cetosas, aldosas, ciclodextrinas, alditoles, como manitol, sorbitol, tritol, eritritol o arabita, pentaeritritol, trimetilolpropano, trietanolpropano, glicerina, hidroxialcanolaminas, como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tris(hidroximetil)aminometano, o dioles, como etilenglicol o propilenglicol, o generalmente dioles, como hexanodiol, pentanodiol o heptanodiol. Son preferentes hexanodiol, propilenglicol, pentanoglicol y heptanodiol. Es especialmente preferente 1,6-hexanodiol.

Los alcoholes di- o polifuncionales tienen en general una solubilidad en agua de ≥ 1 g por litro de agua bajo condiciones normales (23/50) según la norma DIN50014.

Las dispersiones acuosas contienen preferentemente un 0,1 a un 15 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 12,5 % en peso, y del modo más preferente un 4 a un 10 % en peso de alcoholes di- o polifuncionales, referido al peso total de polímeros a base de monómeros con insaturación etilénica.

Las dispersiones acuosas no contienen preferentemente cantidades significativas de alcoholes con solo un grupo alcohol del grupo que comprende metanol, etanol, propanol, butanol o pentanol. Las dispersiones acuosas contienen

tales alcoholes preferentemente en ≤ 700 ppm, de modo especialmente preferente ≤ 500 ppm, y del modo más preferente ≤ 100 ppm.

Los monómeros con insaturación etilénica se seleccionan preferentemente a partir del grupo que comprende ésteres vinílicos, (met)acrilatos, compuestos aromáticos vinílicos, olefinas, 1,3-dienos y halogenuros de vinilo, y en caso dado otros monómeros copolimerizables con éstos.

Son ésteres vinílicos preferentes acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α-ramificados con 9 a 11 átomos de C, a modo de ejemplo VeoVa9^{R} o VeoVa10^{R} (nombre comercial de la firma Shell). Es especialmente preferente acetato de vinilo.

Son monomeros apropiados del grupo de ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, a modo de ejemplo, ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C. Son metacrilatos o acrilatos preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo. Son especialmente preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Como compuestos aromáticos vinílicos son preferentes estireno, metilestireno y viniltolueno. El halogenuro de vinilo preferente es cloruro de vinilo. Las olefinas preferentes son etileno, propileno, y los dienos preferentes son 1,3-butadieno e isopreno.

En caso dado se puede copolimerizar aún un 0,05 a un 10 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 5 % en peso, referido al peso total de monomeros, de monómeros auxiliares. Son ejemplos de monomeros auxiliares ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácido carboxílico con insaturación etilénica, preferentemente acrilamida y acrilonitrilo; mono- y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico, como los ésteres de dietilo y diisopropilo, así como anhídrido de ácido maleico, ácidos sulfónicos con insaturación etilénica, o bien sus sales, preferentemente ácido vinilsulfónico o su sal sódica, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o su sal sódica. Otros ejemplos son comonómeros prerreticulantes, como comonómeros con poliinsaturación etilénica, a modo de ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo, di(met)acrilatos, tri(met)acrilatos, isocianurato de trialilo o cianurato de trialilo y/o comonómeros postrreticulantes, a modo de ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), metilacrilamidoglicolato de metilo (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida, N-(isobutoximetil)acrilamida (IBMA), N-(isobutoximetil)metacrilamida (IBMMA), N-(n-butoximetil)-acrilamida (NBMA) o N-(n-butoximetil)metacrilamida (NBMMA), N-metilolalilcarbamato, alquiléter, como el isobutoxiéter, o ésteres de N-metilolacrilamida, de N-metilolmetacrilamida y de N-metilolalilcarbamato. También son apropiados comonómeros con funcionalidad epoxi, como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Son otros ejemplos comonómeros con funcionalidad silicio, como acriloxipropiltri(alcoxi)- y metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, viniltrialcoxisilanos y vinilmetildialcoxisilanos, pudiendo estar contenidos como grupos alcoxi, a modo de ejemplo, restos etoxi- y etoxipropilenglicoléter. Cítense también monómeros con grupos hidroxi o CO, a modo de ejemplo metacrilato y acrilato de (mono o poli)hidroxialquilo, como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo, acrilato o metacrilato de glicidilmono- o hidroxibutilo, así como compuestos como diacetonacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo.

Los monómeros auxiliares preferentes son comonómeros prerreticulantes o comonómeros postrreticulantes. Con tales monomeros se pueden mejorar las propiedades de cohesión en la aplicación de las dispersiones acuosas.

Los polímeros preferentes se seleccionan a partir del grupo que comprende homopolímeros de viniléster, polímeros mixtos de viniléster, que contienen una o varias unidades viniléster y una o varias unidades monoméricas del grupo que comprende olefinas, compuestos aromáticos vinílicos, halogenuros de vinilo, acrilatos, metacrilatos, mono- o diésteres de ácido fumárico y/o maleico, o comonómeros con funcionalidad silicio; homopolímeros de (met)acrilato o polímeros mixtos de (met)acrilato que contienen una o varias unidades (met)acrilato y una o varias unidades monoméricas del grupo que comprende olefinas, compuestos aromáticos vinílicos, halogenuros de vinilo, mono- o diésteres de ácido maleico o comonómeros con funcionalidad silicio; homopolímeros o polímeros mixtos de dienos, como butadieno o isopreno, así como de olefinas, como eteno o propeno, pudiendo estar copolimerizados los dienos, a modo de ejemplo, con estireno, (met)acrilatos, o los ésteres de ácido fumárico o maleico; homopolímeros o polímeros mixtos de compuestos aromáticos vinílicos, como estireno, metilestireno, viniltolueno; homopolímeros o polímeros mixtos de compuestos halogenados vinílicos, como cloruro de vinilo, que contiene una o varias unidades monoméricas del grupo que comprende viniléster, olefinas y metacrilatos, acrilatos, pudiendo contener los polímeros también monómeros auxiliares, preferentemente en las cantidades citadas anteriormente.

Los ejemplos de polímeros mixtos de viniléster preferentes se basan en un 30 a un 90 % en peso de uno o varios ésteres vinílicos, un 1 a un 40 % en peso de etileno, y en caso dado un 1 a un 40 % en peso de uno o varios comonómeros adicionales, referido al peso total de los monómeros. En el caso de los otros comonómeros se trata preferentemente de los monómeros citados anteriormente, diferentes a ésteres vinílicos y etileno.

Preferentemente, también son preferentes polímeros mixtos de acetato de vinilo con un 1 a un 40 % en peso de etileno; así como polímeros mixtos de acetato de vinilo con un 1 a un 40 % en peso de etileno y un 1 a un 50 % en peso de uno o varios comonómeros adicionales del grupo viniléster con 1 a 12 átomos de C en el resto ácido carboxílico, como propionato de vinilo, laurato de vinilo, viniléster de ácidos carboxílicos alfa-ramificados con 9 a 11 átomos de C, como VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11; y polímeros mixtos de acetato de vinilo, un 1 a un 40 % en peso de etileno, y preferentemente un 1 a un 60 % en peso de acrilato de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, en especial acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; y polímeros mixtos con un 30 a un 75 % en peso de acetato de vinilo, un 1 a un 30 % en peso de laurato de vinilo, o viniléster de un ácido carboxílico alfa-ramificado con 9 a 11 átomos de C, así como un 1 a un 30 % en peso de acrilato de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, en especial acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, que contienen aún un 1 a un 40 % en peso de etileno; así como polímeros mixtos con acetato de vinilo, un 1 a un 40 % en peso de etileno y un 1 a un 60 % en peso de cloruro de vinilo; pudiendo contener los polímeros mixtos también los citados monómeros auxiliares en las citadas cantidades, y sumándose los datos en % en peso en un 100 % en peso respectivamente.

Por lo demás, los polímeros mixtos preferentes contienen también comonómeros prerreticulantes, y en especial comonomeros postrreticulantes.

Los polímeros estabilizados con coloide de protección tienen diámetros de partícula medios Dw preferentemente de 100 nm a 10 µm, de modo especialmente preferente 200 nm a 5 µm, y del modo más preferente 500 nm a 3,5 µm (determinado con el aparato de medición Beckmann Coulter® LS según la norma ISO 13320).

En este caso, la selección de monómeros, o bien la selección de proporciones ponderales de comonómeros, se efectúa de modo que resulta en general una temperatura de transición vítrea Tg de -30°C a +40°C, preferentemente -25°C a +30°C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros se puede determinar de modo conocido por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La Tg se puede calcular previamente de manera aproximada también por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956), se considera: $1/Tg = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + ... + x_n/Tg_n$, representando x_n la fracción másica (% en peso/100) del monómero n, y siendo Tg_n la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. En Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, New York (1975), se indican valores de Tg para homopolímeros.

La producción de los polímeros se efectúa en general según el procedimiento de polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión se efectúa habitualmente en medio acuoso. La temperatura de polimerización asciende en general a 40ºC hasta 100ºC, preferentemente 60ºC a 95ºC. En la copolimerización de comonómeros gaseosos, como etileno, 1,3-butadieno o cloruro de vinilo, también se puede trabajar bajo presión, en general entre 5 bar y 100 bar.

La iniciación de la polimerización se puede efectuar con las combinaciones de iniciadores redox comunes para la polimerización en emulsión. La conversión de monómeros se puede controlar con la dosificación de iniciador como es habitual. En general, los iniciadores se dosifican de modo que se garantice una polimerización continua. Son ejemplos de iniciadores de oxidación apropiados las sales sódicas, potásicas y amónicas de ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peroxodisulfato potásico, peroxopivalato de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, azobisisobutironitirlo. Son preferentes las sales sódicas, potásicas y amónicas de ácido peroxodisulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los citados iniciadores se emplean en general en una cantidad de un 0,01 a un 2,0 % en peso, referido al peso total de monomeros.

Son agentes reductores apropiados, a modo de ejemplo, los sulfitos y bisulfitos de metales alcalinos y de amonio, como sulfito sódico, los derivados de ácido sulfoxílico, como sulfoxilatos de formaldehído de cinc o álcali, a modo de ejemplo hidroximetanosulfinato sódico (Brüggolit), ácido tartárico y ácido (iso)ascórbico. Son preferentes hidroximetanosulfinato sódico, ácido tartárico y ácido (iso)ascórbico. La cantidad de agentes reductores asciende preferentemente a un 0,015 hasta un 3 % en peso, referido al peso total de los monómeros.

Los citados agentes oxidantes, en especial las sales de ácido peroxodisulfúrico, así como peróxido de hidrógeno, se pueden también emplear por separado como iniciadores térmicos.

Para el control del peso molecular, durante el procedimiento de polimerización en emulsión se pueden emplear suatancias reguladoras. Si se emplean reguladores, éstos se emplean habitualmente en cantidades entre un 0,001 y un 5,0 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar, y se dosifican por separado, o también mezclados

previamente con componentes de reacción. Son ejemplos de tales sustancias n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, ácidos mercaptopropiónicos o sus sales alcalinas, mercaptopropionatos de metilo, isopropanol, ácido fosfónico o sus derivados, ácido fosfínico o sus derivados, y acetaldehído. Preferentemente se emplea ácido 2-mercaptopropiónico o terc-dodecilmercaptano. Mediante empleo de reguladores se puede solucionar aún mejor la tarea según la invención.

Para la estabilización se emplean coloides de protección, en caso dado en combinación con emulsionantes. Los polímeros obtenibles de este modo se presentan en forma de dispersiones acuosas estabilizadas con coloide de protección.

Son coloides de protección comunes para la estabilización, a modo de ejemplo, alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados o completamente saponificados, polivinilpirrolidonas; polivinilacetales; polisacáridos en forma hidrosoluble, como almidones (amilosa y amilopectina), celulosas o sus derivados, como derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas, como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatinas; sulfonatos de lignina; polímeros sintéticos, como ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades comonoméricas con funcionalidad carboxilo, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros hidrosolubles; sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftalina-formaldehído, copolímeros de ácido estireno maleico y vinilетermaleico. Los coloides de protección se encuentran disponibles en el comercio y son accesibles por medio de procedimientos conocidos por el especialista.

Los coloides de protección comprenden alcoholes polivinílicos completamente saponificados. Preferentemente, además de alcoholes polivinílicos no se emplean otros coloides de protección.

Los alcoholes completamente saponificados tienen un grado de hidrólisis de ≥ 90 % en moles, preferentemente ≥ 95 % en moles, de modo especialmente preferente ≥ 96 % en moles, y del modo más preferente ≥ 98 % en moles. Se puede emplear uno o varios alcoholes polivinílicos completamente saponificados. Las dispersiones acuosas contienen preferentemente un 20 a un 100 % en peso, y de modo especialmente preferente un 40 a un 100 % en peso de alcoholes polivinílicos completamente saponificados, referido respectivamente al peso total de coloides de protección, en especial referido al peso total de alcoholes polivinílicos. De modo especialmente preferente, como alcoholes polivinílicos se emplean exclusivamente alcoholes polivinilicos completamente saponificados.

En caso dado, adicionalmente se pueden emplear uno o varios alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados. Los alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados tienen un grado de hidrólisis preferentemente de < 90 % en moles, de modo especialmente preferente un 80 a < 90 % en moles, y del modo más preferente de un 85 a un 90 % en moles. Las dispersiones acuosas contienen preferentemente un 0 a un 50 % en peso, de modo más preferente un 0 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0 a un 10 % en peso de alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados, referido respectivamente al peso total de coloides de protección, en especial referido al peso total de alcoholes polivinílicos. Del modo más preferente, las dispersiones acuosas no contienen alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados.

La viscosidad de Höppler de los alcoholes polivinílicos asciende preferentemente a 1 hasta 60 mPas, de modo especialmente preferente 1,5 a 40 mPas, y del modo más preferente 2 a 30 mPas (determinación según la norma DIN 53015, método según Höppler, a 20°C, disolución acuosa al 4 %).

En el caso de los alcoholes polivinílicos se puede tratar, a modo de ejemplo, de alcoholes polivinílicos no modificados o de alcoholes polivinílicos con modificación hidrófoba. Como es sabido, los alcoholes polivinílicos no modificados son polímeros parcial o completamente saponificados de homopolímeros de acetato de vinilo.

Son ejemplos de alcoholes polivinílicos con modificación hidrófoba copolímeros parcial o completamente saponificados de acetato de vinilo con comonómeros hidrófobos, como acetato de isopropenilo, pivalato de vinilo, hexanoato de viniletilo, vinilésteres de ácidos monocarboxílicos saturados alfa-ramificados con 5 o 9 a 11 átomos de C, maleinatos de dialquilo y fumaratos de dialquilo, como maleinato de diisopropilo y fumarato de diisopropilo, cloruro de vinilo, vinilalquiléter, como vinilbutiléter, olefinas, como eteno y deceno. En este caso, son comonómeros hidrófobos preferentes eteno y acetato de isopropenilo.

La proporción de unidades hidrófobas asciende preferentemente a un 0,1 hasta un 30 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 25 % en peso, referido al peso total de un alcohol polivinílico con modificación hidrófoba.

También son preferentes alcoholes polivinílicos con modificación hidrófoba, que se obtienen mediante reacción análoga a polimerización, a modo de ejemplo acetalización de unidades alcohol vinílico con C1- a C4-aldehídos, como butiraldehído.

De modo preferente, como alcoholes polivinílicos se emplean exclusivamente alcoholes polivinílicos no modificados, o exclusivamente alcoholes polivinílicos con modificación hidrófoba. Preferentemente, también se emplean uno o varios alcoholes polivinílicos no modificados, y adicionalmente uno o varios alcoholes polivinílicos con modificación hidrófoba.

Las dispersiones acuosas contienen los coloides de protección en general en una cantidad de un total de un 1 a un 20 % en peso, referido al peso total de polímeros.

En el procedimiento de polimerización en emulsión también se puede polimerizar en presencia de emulsionantes. Las cantidades preferentes de emulsionantes son un 1 a un 7 % en peso, referido al peso total de los monómeros. De modo especialmente preferente se polimeriza en ausencia de emulsionantes. Son ejemplos de emulsionantes emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos, como agentes tensioactivos aniónicos, en especial sulfatos de alquilo con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos de C, etersulfatos de alquilo o alquilarilo con 8 a 18 átomos de C en el resto hidrófobo y hasta 40 unidades óxido de etileno o propileno, sulfonatos de alquilo o alquilarilo con 8 a 18 átomos de C, ésteres y semiésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquilfenoles, o agentes tensioactivos no iónicos, como alquilpoliglicoléter o alquilarilpoliglicoléter con 8 a 40 unidades óxido de etileno.

Preferentemente, las emulsiones acuosas no contienen emulsionantes.

Las sales de metales alcalino(térreos) se pueden añadir completa o parcialmente, durante o tras la polimerización. Los alcoholes di- o polifuncionales se pueden añadir completa o parcialmente, durante o preferentemente tras la polimerización. Mediante adición de alcoholes di- o polifuncionales tras la polimerización, se pueden mejorar las propiedades de aplicación de las dispersiones acuosas.

Los monómeros se pueden disponer en total o adicionar. Preferentemente se dispone un 0 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente un 2 a un 50 % en peso, de modo aún más preferente un 3 a un 30 % en peso, y del modo más preferente un 3 a un 20 % en peso de monómeros, referido al peso total de monómeros, y la cantidad restante remanente de monómeros se dosifica en un momento posterior durante la polimerización en emulsión. Las dosificaciones se pueden realizar por separado (espacial y temporalmente), o los componentes a dosificar se pueden dosificar emulsionados previamente en su totalidad o en parte.

Los coloides de protección se pueden dosificar completa o parcialmente, disponer completa o parcialmente. De modo preferente, los coloides de protección se disponen completamente, o se disponen parcialmente, y se dosifica la cantidad remanente, en especial en forma de una dosificación de choque. Una dosificación de choque dura preferentemente ≤ 3%, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 2 % de la duración total de la polimerización en emulsión. La duración de la polimerización en emulsión se mide comenzando con la iniciación de la polimerización en emulsión hasta el momento en el que la conversión de los monómeros con insaturación etilénica empleados en suma es preferentemente ≥ 85 % en peso o igual a un 85 % en peso, de modo especialmente preferente ≥ 90 % en peso o igual a un 90 %, y del modo más preferente ≥ 95 % en peso o igual a un 95 % en peso. Se pueden llevar a cabo una o varias dosificaciones de choque. Preferentemente se llevan a cabo 1 a 6, de modo especialmente preferente 1 a 3, y del modo más preferente se lleva a cabo una dosificación de choque de coloides de protección.

Una vez concluida la polimerización, para la eliminación de monómeros restantes se puede polimerizar posteriormente en aplicación de métodos conocidos, a modo de ejemplo mediante polimerización posterior iniciada con catalizador redox. Los monomeros restantes volátiles se pueden eliminar también por medio de destilación, preferentemente bajo presión reducida, y en caso dado bajo circulación o paso de gases de arrastre inertes, como aire, nitrógeno o vapor de agua.

Las dispersiones acuosas según la invención tienen un contenido en producto sólido preferentemente de un 30 a un 75 % en peso, de modo especialmente preferente de un 45 a un 60 % en peso. Las dispersiones acuosas según la invención contienen preferentemente un 30 a un 75 % en peso, de modo especialmente preferente un 40 a un 65 % en peso, y del modo más preferente un 45 a un 60 % en peso de polímeros estabilizados con coloide de protección.

Con un contenido en producto sólido de un 50 %, las dispersiones acuosas según la invención tienen viscosidades de Brookfield preferentemente de 1000 a 40000 mPas, de modo especialmente preferente 2500 a 35000 mPas, y del modo más preferente 3000 a 33000 mPas (viscosidades de Brookfield a 20 revoluciones y 23°C).

En general, las dispersiones acuosas se califican de estables al almacenaje si su viscosidad durante el almacenaje no se modifica, o no esencialmente (estabilidad de viscosidad). La estabilidad de viscosidad se puede valorar por medio del cociente de la viscosidad de Brookfield de una dispersión acuosa al final de su almacenamiento (Bf 20 ng) y la viscosidad de Brookfield al comienzo del almacenamiento (Bf20). En este caso, la dispersión acuosa no se agita

durante el almacenamiento. La determinación de la viscosidad de Brookfield se efectúa a 20 revoluciones y 23°C. El cociente (Bf20 ng) / (Bf20) es preferentemente ≤ 2, de modo especialmente preferente 1 a 1,6.

Otro objeto de la invención son formulaciones de pegamento que contienen una o varias dispersiones acuosas según la invención,

0 bis 10 partes en peso, preferentemente 1 a 5 partes en peso de uno o varios agentes auxiliares filmógenos y/o

0,05 bis 5 partes en peso, preferentemente 0,5 a 4,0 partes en peso, en especial 1,5 a 3,5 partes en peso de uno o varios catalizadores y/o

0 bis 6 partes en peso, preferentemente 1 a 4 partes en peso de uno o varios coloides de protección adicionales, en especial alcoholes polivinílicos, y/o

en caso dado 0 a 10 partes en peso, a modo de ejemplo 2 a 6 partes en peso de urea,

refiriéndose los datos en partes en peso (partes en peso) a 100 partes en peso de las dispersiones acuosas según la invención.

Las formulaciones de pegamento pueden contener, en caso dado, una o varias cargas, como por ejemplo cal o creta.

Son ejemplos de agentes auxiliares filmógenos apropiados acetato de butilcarbitol (BCA), carbonato de propileno (PC) o benzoato. Como catalizadores son preferentes catalizadores ácidos, en especial sales metálicas ácidas, como sales de aluminio, a modo de ejemplo sulfato de aluminio, nitrato de aluminio o cloruro de aluminio, o sales de cromo (III) o circonio (IV), o ácido para-toluenosulfónico. Son preferentes cloruro de aluminio o nitrato de aluminio. Preferentemente, las dispersiones acuosas o las formulaciones de pegamento no contienen urea.

Las películas de dispersiones acuosas según la invención o las formulaciones de pegamento según la invención presentan una temperatura mínima de formación de película (MFT) preferentemente de -10 a 20ºC, de modo especialmente preferente 0 a 17,5ºC, y del modo más preferente 5 a 15ºC. La determinación de la temperatura mínima de formación de película (MFT) se efectúa correspondientemente a la norma DIN ISO 2115 con el aparato MFT II 50-030 de la firma Coesfeld. El banco de MFT dispone de un gradiente de temperatura calibrado de 0°C a 20°C. La MFT se puede determinar con una exactitud de +/- 1 K. Las muestras de medición se pueden producir extendiéndose las dispersiones como habitualmente por medio de una espátula de 200 µm en forma de una película sobre una lámina de aluminio, que se aplica directamente sobre el banco de MFT. El secado de la película de dispersión se efectúa durante 90 minutos, conduciéndose continuamente una ligera corriente de aire seco sobre la muestra.

Otro objeto de la invención son polvos redispersables en agua a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección, caracterizados por que están contenidas una o varias sales de metales alcalino(térreos), así como uno o varios alcoholes, que portan al menos un grupo alcohol, y en caso dado uno o varios grupos funcionales seleccionados a partir el grupo que comprende grupos amina, ácido carbamínico, mercaptano, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, halogenuro, carboxilo, alcoxi, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico, siendo la suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de los alcoholes ≥ 2.

Las dispersiones acuosas según la invención se pueden transformar también en polvos poliméricos redispersables en agua. A tal efecto, las dispersiones acuosas se pueden secar, en caso dado tras adición de coloides de protección como agentes auxiliares, a modo de ejemplo por medio de secado en lecho turbulento, liofilización o secado por pulverización. Preferentemente, las dispersiones se secan por pulverización. En este caso, el secado por pulverización se efectúa en instalaciones de secado por pulverización habituales, pudiéndose efectuar la atomización por medio de toberas monarias, binarias o de varias sustancias, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se selecciona en general en el intervalo de 45°C a 120°C, preferentemente 60°C a 90°C, según instalación, Tg de la resina y grado de secado deseado.

Por regla general, el agente auxiliar se emplea en una cantidad total de un 3 a un 30 % en peso, referido a los componentes poliméricos de la dispersión. Es decir, antes del proceso de secado, la cantidad total de coloide de protección debe ascender al menos a un 3 hasta un 30 % en peso, referido a la proporción de polímero; preferentemente se emplea un 5 a un 20 % en peso, referido a la proporción de polímero. Los agentes auxiliares de secado son, a modo de ejemplo, los coloides de protección citados anteriormente y preferentes.

En la atomización, frecuentemente ha demostrado ser conveniente un contenido de hasta un 1,5 % en peso de agente antiespumante, referido al polímero básico. Para el aumento de la estabilidad al almacenamiento mediante mejora de la estabilidad a la aglomeración, en especial en polvos con baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido se puede dotar de un agente antibloqueo (agente antiaglomerante), preferentemente hasta un 30 % en peso, referido al peso total de componentes poliméricos. Son ejemplos de agentes antibloqueo carbonato de Ca, o bien Mg, talco, yeso, ácido silícico, silicatos con tamaños de partícula preferentemente en el intervalo de 10 nm a 10 µm.

La viscosidad de la alimentación a atomizar se ajusta a través del contenido en producto sólido, de modo que se obtiene un valor de < 500 mPas (viscosidad de Brookfield a 20 rpm y 23°C), preferentemente < 250 mPas. El contenido en producto sólido de la dispersión a atomizar asciende a > 35 %, preferentemente > 40 %.

Para la mejora de las propiedades técnicas de aplicación, en la atomización se pueden añadir otros aditivos. A modo de ejemplo, otros componentes de composiciones en polvo poliméricas, contenidos en formas de realización preferentes, son pigmentos, cargas, estabilizadores de espumado, agentes de hidrofobización.

Los polvos poliméricos redispersables en agua según la invención se emplean preferentemente en agentes de revestimiento químicos para la construcción en combinación con agentes aglutinantes de fraguado hidráulico, como cemento (cemento Portland, de aluminato, de trazado, de escorias, de magnesia, de fosfato), yeso, vidrio soluble, para la producción de pegamentos para construcción, revoques, masillas, masillas para suelos, enlucidos, morteros para juntas y pinturas.

Las dispersiones acuosas según la invención son apropiadas, a modo de ejemplo, para empleo como o en pegamentos para la unión adhesiva de diversos sustratos, preferentemente de materiales celulósicos, como papel, cartón, madera o algodón, o materiales sintéticos, como polietileno, cloruro de polivinilo, poliamida, poliéster, poliestireno o acrilonitrilo-butadieno-estireno. Los sustratos se pueden presentar, a modo de ejemplo, en forma de fibras o láminas. En este caso es preferente el empleo como pegamento para papel, pegamento para envases, pegamento para madera, o generalmente como pegamento para materiales fibrosos tejidos o no tejidos. El más preferente es el empleo de polímeros estabilizados con alcohol polivinílico en cola de carpintero. Los polvos poliméricos redispersables en agua según la invención se pueden transformar de nuevo en dispersiones acuosas según la invención mediante redispersión, y también emplear en las aplicaciones descritas anteriormente.

Las dispersiones acuosas según la invención muestran una estabilidad al almacenamiento sorprendentemente elevada. Esto se refleja, a modo de ejemplo, en que la viscosidad de las dispersiones acuosas se mantiene esencialmente constante durante el almacenaje a 20ºC, en especial no aumenta significativamente, preferentemente incluso sin agitación de las dispersiones acuosas. Esto se considera incluso para el caso de que las dispersiones contengan otros aditivos o cargas. En este caso, también es ventajoso que las dispersiones acuosas se puedan distribuir como sistemas monocomponente, y sean aplicables directamente de este modo, sin que el usuario final deba mezclar diferentes componentes de manera complicada. Todo esto es especialmente ventajoso para el usuario en la aplicación.

Además, tras su aplicación como adhesivos, las dispersiones acuosas conducen a uniones adhesivas con resistencia al agua especialmente elevada, en especial resistencia al agua caliente especialmente elevada, pero también resistencia al agua fría elevada, incluso si las uniones adhesivas están expuestas a una carga por tracción.

Las sales de metales alcalino(térreos) y los alcoholes di- o polifuncionales provocan los efectos ventajosos de manera sinérgica. El efecto ventajoso de los metales alcalino(térreos) era especialmente sorprendente en la medida en que una adición de otras sales, como cloruro de aluminio, puede conducir a un espesamiento de las dispersiones acuosas y, por consiguiente, puede ser contraproducente para la estabilidad al almacenamiento y la constancia de viscosidad. También era sorprendente en medida especial que las sales de metales alcalino(térreos), normalmente solubles en agua, y los alcoholes di- o polifuncionales, habitualmente solubles en agua, en las dispersiones acuosas según la invención, no influyen negativamente en la resistencia al agua de la unión adhesiva tras su aplicación.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención.

Materias primas e indicaciones generales sobre condiciones de reacción

Todas las materias primas se encontraban disponibles comercialmente y se emplearon sin tratamiento previo. Como “agua“ se empleó agua desalinizada mediante intercambio iónico.

Además de acetato de vinilo (Vac) se emplearon los siguientes monómeros:

etileno (E); versatato de 9-vinilo (VeoVa®9, Momentive), N-metilolacrilamida (NMA, disolución acuosa al 48 %), acrilamida (AMD, disolución acuosa al 30 %).

Como agente oxidante se empleó peróxido de hidrógeno (H_2O_2), como agente reductor generalmente ácido tartárico. En copolimerizaciones de acetato de vinilo y etileno se empleó ácido ascórbico como agente reductor. Como sustancia adicional se empleó ácido 2-mercaptopropiónico (MPS).

Como coloide de protección se empleó la mezcla de alcohol polivinílico descrita más detalladamente en la tabla 1. Los alcoholes polivinílicos se emplearon en forma de disoluciones acuosas. Para la producción de estas disoluciones acuosas de alcoholes polivinílicos con una concentración de un 11 % se disolvieron los alcoholes polivinílicos durante al menos 2 horas a temperaturas entre 90 y 95ºC.

Tabla 1: composición de la mezcla de alcohol polivinílico (PVOH):

PVOH (nombre comercial)	Grado medio de hidrólisis [% en moles]	Viscosidad[a)] [mPas]	Proporción en la mezcla [%]
Kuraray POVAL® 10/98[b)]	98,6	10,0	10
Kuraray POVAL® 6/98 [b)]	98,4	6,0	5
Exceval® RS2117 [c)]	98,3	26,5	50
Exceval® HR3010 [c)]	99,2	15,0	35

a) Viscosidad de Höppler determinada según la norma DIN 53015 a 20°C en disolución acuosa al 4 %;
b) Producto de saponificación de un homopolímero de acetato de vinilo;
c) Producto de saponificación de un copolímero de acetato de vinilo-etileno.

Todas las reacciones sin presión se realizaron en un reactor de vidrio de 3 l con agitador de reflujo y agitador de ancla a una velocidad de agitador de 200 rpm. Las copolimerizaciones con etileno se realizaron en un reactor de presión de 5 l para presiones de trabajo hasta 85 bar, equipado con medición y regulación de temperatura electrónica, un agitador de paletas de tres niveles, accionado a 400 rpm, una válvula de seguridad y cinco posibilidades de dosificación paralelas.

Los valores analíticos de las dispersiones obtenidas se registran en la tabla 2.

La producción de formulaciones de pegamento se efectuó mediante mezclado de 100 g de la respectiva dispersión ajustada a un 50 % en peso con 5 partes de disolución de $AlCl_3$ (disolución acuosa al 50 %). La formulación se denomina respectivamente FX, indicando X el respectivo número consecutivo de ejemplo, o bien ejemplo comparativo. Los ejemplos comparativos se denominan V-FX.

Métodos para la caracterización de dispersiones:

Contenido en producto sólido / residuo de secado (FG):

Para la determinación del contenido en producto sólido en % en peso, referido a la dispersión, una vez concluida la polimerización se pesaron aproximadamente 0,3 g de dispersión polimérica, y se secaron como película delgada sobre una lámina de aluminio durante 30 minutos a 150ºC en armario secador de aire circulante. Se repesó el residuo de secado tras refrigeración en el desecador sobre gel de sílice, y se calculó el contenido sólido FG en % en peso, referido a la dispersión, a partir de residuo y pesada.

Viscosidad (Bf20):

La viscosidad de la dispersión se midió tras temperado a 23ºC con un viscosímetro de Brookfield según prescripción del aparato a 20 rpm. Los husillos empleados en este caso se indican respectivamente para los ejemplos, o bien ejemplos comparativos. La viscosidad se indica en mPas.

Caracterización de los tamaños de partícula:

Para la determinación de la distribución de tamaños de partícula con el aparato de medición LS13320 de la firma Beckmann Coulter® Inc. según prescripción del aparato, bajo empleo de las constantes de sustancia para acetato de polivinilo, con el modelo óptico PVAC.RF780D, se diluyó la dispersión con agua. Se separaron previamente coagulado (KOA) y proporciones de partículas gruesas (SR), cuya determinación se describe en el punto 1.4, se separaron previamente por medio de tejido de tamizado de 40 µm. Para la producción de las diluciones de medición,

en primer lugar se añadió agua gota a gota bajo agitación a las dispersiones concentradas, y se diluyó a concentraciones de un 10 a un 25 % en peso de contenido sólido. Estas dispersiones diluidas se utilizaron para la producción de disoluciones de medición de dilución suficiente. Por el contrario, si se añade dispersión concentrada a una mayor cantidad de agua para producir las disoluciones de medición de dilución suficiente, en la disolución de medición se produce un aislamiento de partículas insuficiente, en especial para dispersiones más altamente viscosas, con viscosidades, a modo de ejemplo, > 5.000 mPas, y un falseamiento del resultado de análisis.

Para la caracterización cuantitativa de la dispersividad o del tamaño de partícula se recurrió al diámetro de partícula promedio en peso Dw, el diámetro de partícula promedio en número Dn y el valor medio, también llamado valor medio, de la distribución de volumen, D3,50, los valores determinados como resultados de análisis de las mediciones con el LS13320.

La polidispersividad PD se define como proporción de diámetro de partícula promedio en peso respecto a diámetro de partícula promedio en número: PD = Dw/Dn.

Como resultados analíticos, mediante el software del LS13320 se proporcionaron también representaciones gráficas de proporciones de partícula a través del tamaño de partícula, a modo de ejemplo como distribución de frecuencia de volumen (proporciones volumétricas; % en volumen) a través del diámetro de partícula, o en forma de datos tabulares. Como es sabido, resultados obtenidos con otros aparatos o metodos de medición pueden diferir de los resultados aquí indicados, determinados con el Beckmann-Coulter LS13320.

Temperatura mínima de formación de película (MFT):

La determinación de la temperatura (MFT) se efectúa correspondientemente a la norma DIN ISO 2115 con el aparato MFT II 50-030 de la firma Coesfeld. El banco de MFT dispone de un gradiente de temperatura calibrado de 0°C a 20°C. La MFT se puede determinar con una exactitud de +/- 1 K. Para la producción de una correspondiente muestra de medición se extiende la respectiva dispersión como habitualmente por medio de una espátula de 200 µm en forma de una película sobre una lámina de aluminio, que se aplica directamente sobre el banco de MFT. El secado de la película de dispersión se efectúa durante 90 minutos, conduciéndose continuamente una ligera corriente de aire seco sobre la muestra.

Estabilidad de viscosidad en el almacenamiento:

Se almacenaron 200 g de la respectiva formulación de pegamento (6 ensayos por dispersión de ejemplo) a temperatura ambiente (RT), a 5°C o a 40°C. A RT se efectuó el almacenamiento durante 60 días, a 5°C durante 30 días, a 40°C durante 30 días. Tras el almacenaje se temperaron las muestras a 23ºC y se valoraron ópticamente según el siguiente esquema:

Valoración de fluidez: nota (1 a 5):

1: fluye perfectamente, sin formación de estructura identificable,

2: fluye, indicios de formación de estructura / espesamientos,

3: fluye, pero con formación de estructura / claramente espesamientos,

4: se sostiene, en todo caso fluye con extremada lentitud, clara formación de estructura / espesamiento,

5: se sostiene, completamente espesado / gelificado /sólido.

Para aplicaciones prácticas, en especial en el caso de almacenaje de las formulaciones de pegamento sin agitación, son necesarias fluideces con nota 1 o 2.

Tras valoración de la fluidez se determinó la viscosidad de Brookfield (Bf20) de la respectiva muestra. En este caso, la medición de la viscosidad se efectuó por una parte por medio de una muestra no agitada (viscosidad Bf20 ng (no agitada)), y por otra parte por medio de una muestra agitada a mano con una espátula (viscosidad Bf20 g (agitada)).

Las viscosidades medidas se compararon con la viscosidad inicial Bf20 antes de almacenamiento. Para aplicaciones prácticas son preferente cocientes Bf20 ng / Bf20 y Bf20 g / Bf20 de ≤ 2.

Control de resistencia al agua correspondiente a la norma DIN EN 204/205:

La producción de los cuerpos de ensayo y el control de la resistencia al agua se efectuó según la norma DIN EN 205:2003-06. A tal efecto se pegaron placas de madera de haya con la formulación de pegamento, y se determinó la resistencia a la tracción tras correspondiente acondicionamiento de los cuerpos de ensayo.

La aplicación de pegamento se efectuó por ambos lados con 250 g/cm^2. Tras la aplicación se ensamblaron inmediatamente las placas de madera de haya y se almacenaron cuatro minutos sin presión en clima normalizado [23/50]. Después se prensaron las placas 2 horas con una presión constante de 7,5 kg/cm^2, estando distribuida la presión uniformemente sobre la superficie total.

Después de almacenamiento de un día en clima normalizado [23/50] se efectuó el corte de los cuerpos de ensayo a partir de las placas de haya pegadas según la norma DIN EN 205 citada anteriormente.

Los cuerpos de ensayo se acondicionaron según las prescripciones conforma a la norma DIN EN 204:2001-09 antes del control. La determinación de la resistencia al agua fría según el grupo de carga D3 se efectuó según D3/3, y la determinación de la resistencia al agua caliente según el grupo de carga D4 según D4/5.

Para los controles se empleó una máquina de cizallamiento por tracción con avance constante de 50 mm/min.

Los correspondientes grupos de carga se cumplen preferentemente si la resistencia a la tracción media determinada según la norma DIN EN 205:2003-06 alcanza los valores mínimos indicados en la norma DIN EN 204:2001-09, tabla 2.

Control de la resistencia térmica (WATT 91) correspondientemente a la norma DIN EN 14257:

La producción de los cuerpos de ensayo se efectuó del mismo modo que se describe bajo la sección “control de la resistencia al agua correspondientemente a la norma DIN EN 204/205".

Los cuerpos de ensayo se acondicionaron según las prescripciones conforme a la norma DIN EN 14257:2006-09, y se determinó la resistencia a la tracción correspondientemente a las prescripciones descritas en la misma. Para los controles se empleó una máquina de cizallamiento por tracción con avance constante de 50 mm/min.

Ejemplo comparativo 1 (X = 1; Ej. comp. V1):

Se dispusieron 825 g de la mezcla de alcoholes polivinílicos completamente saponificada registrada en la tabla 1, 8,7 g de una disolución acuosa de ácido tartárico al 20 % en peso, 51 g de acetato de vinilo y 237 g de agua en el reactor. A una temperatura requerida de 50ºC se inició la dosificación 1, que estaba constituida por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 2 %, y se añadió con una tasa de dosificación de 20,9 ml/h en 225 min. La dosificación 2 estaba constituida por 1064 g de una mezcla de VAc y VeoVa®9 en proporción ponderal 1,0 : 0,18, y se dosificó completamente 5 min después del inicio de la dosificación 1 en 150 min. Simultáneamente a la dosificación 2 se introdujo una dosificación 3, constituida por 8,3 g de NMA, 34 g de AMD, 0,05 g de MPS y 101 g de agua. Durante la dosificación 2 se aumentó la temperatura de reacción a 83ºC. Una vez concluida la dosificación 1 se dosificaron 9,5 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % y 9,5 g de una disolución acuosa de ácido ascórbico al 10 % en peso, y se polimerizó durante 10 horas más.

Ejemplo comparativo 2 (Ej. comp. V2):

Se procedió como en el ejemplo 1, con la diferencia de que se añadieron concomitantemente 7,1 g de cloruro de litio en la alimentación.

Ejemplo comparativo 3 (Ej. comp. V3):

Se procedió como en el ejemplo 1. No obstante, la dispersión obtenida se mezcló con 96 g de 1,6-hexanodiol antes de la refrigeración.

Ejemplo comparativo 4 (Ej. comp. V4):

Se procedió como en el ejemplo 2, pero antes de la refrigeración se mezcló la dispersión obtenida con una emulsión de 48 g de carbonato de propileno en 24 g de una disolución acuosa de alcohol polivinílico al 10 % (índice de saponificación y viscosidad de Höppler del alcohol polivinílico: 140 mg/(KOH)/g y 4 mPas).

Ejemplo 5 (Ej. 5):

Se procedió como en el ejemplo 2, con la diferencia de que la suspensión obtenida se mezcló con 96 g de 1,6-hexanodiol antes de la refrigeración.

Ejemplo 6 (Ej. 6):

Se procedió como en el ejemplo 5, aunque las cantidades de empleo ascendían a 3,55 g de cloruro de litio y 48 g de 1,6-hexanodiol.

Ejemplo 7 (Ej. 7):

Se procedió como en el ejemplo 5, aunque las cantidades de empleo ascendían a 7,1 g de cloruro de litio y 144 g de 1,6-hexanodiol, y el cloruro de litio no se añadió a la alimentación, sino que la adición se efectuó junto con el 1,6-hexanodiol.

Tabla 2: datos de las dispersiones de los ejemplos (comparativos):

(V) Ej.	FG [% en peso]	Viscosidad de Brookfield [mPa*s]	Distribución de tamaños de partícula Dw [µm]	PD = Dw / Dn
V1	50,9	24000	2,6	7,9
V2	51,1	25500	2,4	4,7
V3	52,0	29250	2,5	6,3
V4	51,1	26900	2,3	5,4
5	52,3	32100	2,0	4,9
6	51,4	27400	2,2	5,7
7	52,8	33100	2,1	6,6
8	52,3	3100	0,6	1,1
9	51,0	25200	1,6	4,5

Columna 2: contenido sólido FG determinado experimentalmente de la dispersión en % en peso;

Columna 3: viscosidad Bf20 en mPas, medida con husillo 6, a 20 UpM;

Columna 4: tamaño de partícula promedio en peso Dw de la distribución volumétrica de diámetro de partícula;

Columna 5: polidispersividad PD = Dw / Dn.

Ejemplo 8 (Ej. 8):

Se procedió como en el ejemplo 2, con la diferencia de que se añadieron concomitantemente 96 g de 1,6-hexanodiol a la alimentación.

Ejemplo 9 (Ej. 9):

Se dispusieron en el reactor 1518 g de mezcla de alcoholes polivinílicos completamente saponificados registrada en la tabla 1, 27,6 g de una disolución acuosa de ácido ascórbico al 20 % en peso, 4 g de ascorbato sódico, 15,4 g de

LiCl, 828 g de acetato de vinilo y 321 g de agua, se aplicaron a presión 180 g de etileno y se temperó a la temperatura requerida de 85ºC. A la temperatura requerida y a una presión de etileno de 37 bar se inició la dosificación 1, que estaba constituida por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 2 %, y se añadió con una tasa de dosificación de 66,0 ml/h en 225 min. 5 minutos tras el inicio de la dosificación 1 se añadió la dosificación 2, constituida por 414 g de acetato de vinilo y 288 g de VeoVa®9 durante un intervalo de tiempo de 150 min completamente con tasa constante. Simultáneamente a la dosificación 2 se introdujo una dosificación 3, constituida por 12,1 g de NMA, 51,3 g de AMD y 0,05 g de MPS. Durante el intervalo de tiempo de dosificación de las dosificaciones 2 y 3 se dosificaron aún un total de 180 g de etieno a una presión determinada constante de 35 bar. Una vez concluida la dosificación 1 se dosificaron 30,6 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso y 30,6 g de una disolución acuosa de ácido ascórbico al 10 % en peso, y se polimerizó durante 10 minutos más. Antes de la refrigeración a temperatura ambiente se mezcló la dispersión con 68,4 g de 1,6-hexanodiol.

Tabla 3: datos técnicos de aplicación de las formulaciones de pegamento y de las uniones adhesivas de madera:

	MFT [°C]	Bf20 [mPas]	Valores de resistencia (no almacenadas)			Valores de resistencia (almacenadas)			Fluidez			Bf20 ng / Bf20			Bf20 g / Bf20		
			D3/3 [N/mm²]	D4/5 [N/mm²]	WATT 91 [N/mm²]	D3/3 [N/mm²]	D4/5 [N/mm²]	WATT 91 [N/mm²]	RT	5°C	40°C	RT	5°C	40°C	RT	5° C	40°C
V-F1	20	8917	> 4,0	4,1	8,3	> 4,0	4,0	8,4	4	5	4	4,13	6,31	4,03	2,47	2,48	2,24
V-F2	20	8869	> 4,0	4,2	8,5	> 4,0	4,0	8,2	3	4	4	3,62	3,94	3,33	2,17	2,32	2,20
V-F3	11	7559	> 4,0	4,3	7,2	> 4,0	4,3	7,1	3	3	3	2,55	2,67	2,41	2,12	2,42	2,35
V-F4	8	9356	> 4,0	3,7	7,0	> 4,0	3,6	6,8	3	4	4	3,58	3,82	3,35	2,21	2,57	2,10
F5	11	7514	> 4,0	4,4	7,6	> 4,0	4,4	7,6	2	2	1	1,60	1,98	1,20	1,05	1,81	1,04
F6	13	8631	> 4,0	4,4	7,7	> 4,0	4,5	7,3	2	2	2	1,65	2,21	1,49	1,09	1,90	1,21
F7	9	6569	> 4,0	4,1	7,0	> 4,0	4,0	7,0	2	2	2	1,56	1,74	1,22	1,02	1,54	1,00
F8	10	726	> 4,0	2,9	5,0	> 4,0	2,8	5,0	1	1	1	1,37	1,63	1,19	1,05	1,34	1,00
F9	< 0	9058	> 4,0	3,8	4,2	> 4,0	3,8	4,0	2	2	2	1,48	1,99	1,34	1,09	1,58	1,08

Columna 1: denominación de la formulación de pegamento FX, o bien V-FX, siendo X el respectivo número consecutivo de ejemplo, o bien ejemplo comparativo;

Columna 2: temperatura mínima de formación de película (MFT) de la formulación de pegamento;

Columna 3: viscosidad Bf20 de la formulación de pegamento con un contenido en producto sólido de un 50 % en peso, medido con husillo 6;

Columnas 4, 5, 6: valores D3/3, D4/5 y WATT 91 para uniones adhesivas de madera, que se produjeron bajo empleo de la formulación de pegamento no almacenada;

Columna 7, 8, 9: valores D3/3, D4/5 y WATT 91 para uniones adhesivas de madera, que se produjeron bajo empleo de la formulación de pegamento almacenada durante 30 días a 40ºC;

Columnas 10, 11, 12: valoración de la fluidez de la formulación de pegamento tras almacenaje a RT (temperatura ambiente), 5°C, así como 40°C;

Columnas 13, 14, 15: aumento de viscosidad relativa de las formulaciones de pegamento no agitadas tras almacenamiento;

Columnas 16, 17, 18: aumento de viscosidad relativa de las formulaciones de pegamento agitadas tras almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección, caracterizadas por que están contenidas una o varias sales de metales alcalino(térreos), así como uno o varios alcoholes, que portan al menos un grupo alcohol, y en caso dado uno o varios grupos funcionales adicionales, seleccionados a partir del grupo que comprende grupos amina, ácido carbamínico, mercaptano, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, halogenuro, carboxilo, alcoxi, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico, siendo la suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de los alcoholes ≥ 2, y comprendiendo los coloides de protección uno o varios alcoholes polivinílicos completamente saponificados con un grado de hidrólisis de ≥ 90 % en moles.

2.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1, caracterizadas por que se seleccionan una o varias sales de metales alcalino(térreos) a partir del grupo que comprende halogenuros alcalino(térreos), acetatos alcalino(térreos), triflatos alcalino(térreos) y sulfatos alcalino(térreos).

3.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que las dispersiones acuosas contienen un 0,05 a un 3 % en peso de sales de metales alcalino(térreos), referido al peso total de los polímeros a base de monómeros con insaturación etilénica.

4.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 a 3, caracterizadas por que uno o varios alcoholes contienen 2 a 15 átomos de carbono.

5.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas por que la suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de los alcoholes es 2 a 15.

6.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 a 5, caracterizadas por que los alcoholes contienen dos grupos alcohol.

7.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 a 5, caracterizadas por que se seleccionan uno o varios alcoholes a partir del grupo que comprende cetosas, aldosas, ciclodextrinas, alditoles, sorbitol, tritol, eritritol, arabita, pentaeritritol, trimetilolpropano, trietanolpropano, glicerina, hidroxialcanolaminas y dioles.

8.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 a 7, caracterizadas por que las dispersiones acuosas contienen los alcoholes en un 0,1 a un 15 % en peso, referido al peso total de polímeros a base de monómeros con insaturación etilénica.

9.- Dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 a 8, caracterizadas por que los coloides de protección comprenden uno o varios alcoholes polivinílicos completamente saponificados con un grado de hidrólisis de ≥ 95 % en moles.

10.- Procedimiento para la producción de dispersiones acuosas a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección según la reivindicación 1 a 9, caracterizado por que están contenidas una o varias sales de metales alcalino(térreos), así como uno o varios alcoholes, que portan al menos un grupo alcohol, y en caso dado uno o varios grupos funcionales adicionales, seleccionados a partir del grupo que comprende grupos amina, ácido carbamínico, mercaptano, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, halogenuro, carboxilo, alcoxi, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico, siendo la suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de los alcoholes ≥ 2.

11.- Formulaciones de pegamento que contienen una o varias dispersiones acuosas de la reivindicación 1 a 9,

0 bis 10 partes en peso de uno o varios agentes auxiliares filmógenos y/o

0,05 bis 5 partes en peso de uno o varios catalizadores y/o

0 bis 6 partes en peso de uno o varios coloides de protección adicionales, y/o

en caso dado 0 a 10 partes en peso de urea,

en caso dado una o varias cargas del grupo que comprende cal y creta,

refiriéndose los datos en partes en peso (partes en peso) a 100 partes en peso de las dispersiones acuosas de la reivindicación 1 a 9.

12.- Polvos redispersables en agua a base de polímeros de monómeros con insaturación etilénica estabilizados con coloide de protección, caracterizados por que están contenidas una o varias sales de metales alcalino(térreos), así como uno o varios alcoholes, que portan al menos un grupo alcohol, y en caso dado uno o varios grupos funcionales seleccionados a partir el grupo que comprende grupos amina, ácido carbamínico, mercaptano, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, halogenuro, carboxilo, alcoxi, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico, siendo la suma del número de grupos alcohol y de los otros grupos funcionales de los alcoholes ≥ 2.

13.- Empleo de las dispersiones acuosas de la reivindicación 1 a 9 o de los polvos redispersables en agua de la reivindicación 12 como o en pegamento para la unión adhesiva de diversos sustratos, en especial de materiales celulósicos, como papel, cartón, madera o algodón, o materiales sintéticos, como polietileno, cloruro de polivinilo, poliamida, poliéster, poliestireno o acrilonitrilo-butadieno-estireno.