

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 748**

51 Int. Cl.:

**C09J 4/06** (2006.01)

**C08F 18/08** (2006.01)

**C08F 2/44** (2006.01)

**C09J 123/08** (2006.01)

**C09J 131/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/EP2013/076032**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090775**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13802062 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2931823**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una dispersión de poli(acetato de vinilo)**

30 Prioridad:

**14.12.2012 DE 102012223211**

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

**02.12.2019**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**SOMMER, OLIVER;**

**WAGENBLASST, DAGMAR;**

**WOLTER, HANS-JÜRGEN;**

**RANDALL-MEINEKER, ANKE;**

**GOSSEN, RALF;**

**GOTTSTEIN, WERNER y**

**KOTTHOFF, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 733 748 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

Procedimiento para la preparación de una dispersión de poli(acetato de vinilo)

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero que contiene un material de relleno, en la que se polimerizan monómeros de éster vinílico en presencia de un material de relleno especial y un poli(alcohol vinílico) seleccionado como coloide protector. La invención se refiere además a una dispersión de poli(acetato de vinilo) que puede obtenerse de esta manera y a su uso como adhesivo.
- 10 El documento EP 1188775 A2 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de resina de poli(éster vinílico) mediante polimerización en emulsión de monómeros de éster vinílico en presencia de poli(alcohol vinílico) como coloide protector y compuestos que contienen grupos hidroxilo insolubles en agua. Los materiales de relleno no están presentes durante la polimerización.
- 15 El documento EP 1493793 A1 describe dispersiones que se preparan mediante polimerización en presencia poli(alcoholes vinílicos). Estos se emplean como adhesivo. No contienen ningún pigmento.
- 20 El documento EP 2138548 A1 describe una dispersión acuosa a base de copolímeros de acetato de vinilo, que se preparan en solución acuosa. Estos se preparan en presencia de poli(alcoholes vinílicos) seleccionados especialmente. Se indican allí las dificultades por las que las dispersiones así preparadas producen capas de adhesivo estables en agua. No se describe llevar a cabo la polimerización en presencia de materiales de relleno especiales. Siempre que sean necesarios materiales de relleno, estos se añaden, como es habitual, a las dispersiones durante la preparación de formulaciones de adhesivo adhesivas de los mismos.
- 25 El documento WO 2008/122297 A1 describe una dispersión acuosa que contiene pigmentos y materiales de relleno, como emulsionantes tensioactivos y poli(alcohol vinílico), empleándose solo poli(alcoholes vinílicos) habituales (PVOH). No se describen derivados de poli(alcohol vinílico) no polares especiales. Además, como pigmento se describe en particular SiO<sub>2</sub>.
- 30 En el documento DE 102010039319 A1 se divulgan agentes de recubrimiento a base de uno o varios aglutinantes minerales, uno o varios polímeros, uno o varios materiales de relleno y dado el caso uno o varios aditivos, conteniendo estos del 2 al 30% en peso de cal. Entre una pluralidad de posibles aditivos, se mencionan silicatos estratificados y, poli(alcoholes vinílicos) dado el caso modificados de manera hidrófoba. Sin embargo, no se menciona añadir silicatos estratificados y poli(alcoholes vinílicos) modificados de manera hidrófoba especiales en la
- 35 preparación de los polímeros.
- 40 Por el documento DE 102008043988 A1 se conocen composiciones de mortero que contienen fibras. Estas contienen aglutinantes, material de relleno, dado el caso aditivos, fibras y polvos redispersables. A su vez, una pluralidad de posibles aditivos, se mencionan silicatos estratificados y, poli(alcoholes vinílicos) dado el caso modificados de manera hidrófoba. Sin embargo, no se menciona añadir silicatos estratificados y poli(alcoholes vinílicos) modificados de manera hidrófoba especiales en la preparación de los polímeros (povos redispersables).
- 45 El documento DE 19962568 A1 describe polímeros mixtos de éster de ácido 1,3-dieno-(met)acrílico estabilizados con poli(alcohol vinílico). Estos se preparan mediante polimerización en emulsión en presencia de un poli(alcohol vinílico) como coloide protector. No está prevista la presencia de un material de relleno en la polimerización. Los materiales de relleno pueden, tal como también otros aditivos deseados, se añaden a la dispersión de polímero después de su preparación.
- 50 En el documento DE 10329594 A1 se describe el empleo de copolímeros de etileno/poli(alcohol vinílico) como coloide protector en la preparación de dispersiones de poli(acetato de vinilo). Los materiales de relleno no están presentes durante la polimerización.
- 55 Los documentos JP H11 228608, WO 2008/122297, US 6 730 718, US 2011/059328 y EP 2 138 548 divulgan además procedimientos para la preparación de una dispersión acuosa de adhesivo de PVAc.
- 60 Se sabe que dispersiones, que se mezclan con pigmentos y/o materiales de relleno, son menos estables en almacenamiento, dado que una dispersión posterior de los pigmentos y/o materiales de relleno en la dispersión de aglutinante es difícil. Dado que una serie de pigmentos funcionan al mismo tiempo como materiales de relleno y muchos materiales de relleno inorgánicos son también pigmentos, se usan como sinónimos a continuación los términos pigmento y material de relleno. La problemática de la estabilidad en almacenamiento reducida se da en particular incluso cuando se polimeriza en presencia de los pigmentos. La estabilidad en almacenamiento de tales dispersiones pigmentadas (que contienen material de relleno) es problemática. Con frecuencia, se forma rápidamente un sedimento de pigmentos y polímeros precipitados. Tales dispersiones no pueden agitarse de nuevo, dado que las sustancias depositadas se pegan y no pueden dispersarse finamente de nuevo. Se ha establecido
- 65 además que las dispersiones de material de relleno, debido a la formación de iones metálicos disueltos, dan como resultado solo pocas dispersiones estables en almacenamiento. En cambio, los pigmentos y/o materiales de relleno

en adhesivos acuosos pueden presentar en principio ventajas técnicas de aplicación. Pueden provocar un efecto de barrera de la capa, cambian el comportamiento de flujo reológico, y pueden cambiar la fuerza adhesiva de una dispersión. Por este motivo, independientemente de las desventajas indicadas, las dispersiones que contienen material de relleno son interesantes.

5 Con frecuencia se ha mostrado que un pegado con dispersiones acuosas de polímero en condiciones ambientales húmedas no es estable. El documento EP 2138548 describe en detalle los problemas que puede aparecer durante la preparación y el pegado con dispersiones de PVOH.

10 Por tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poli(éster vinílico) que contienen material de relleno, estables en almacenamiento, y adhesivos a base de las mismas. Las dispersiones y adhesivos que se generan presentarán una alta estabilidad en almacenamiento, muestran una viscosidad de aplicación adecuada, y dan como resultado un pegado altamente resistente. Este pegado permanecerá estable también en un entorno húmedo.

15 La invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de adhesivo, en el que se prepara una dispersión de materiales de relleno y coloides protectores, y en presencia de esta mezcla se polimerizan éster vinílico y dado el caso comonómeros, empleándose como coloide protector copolímeros de etileno/alcohol vinílico hidrófobos y empleándose como material de relleno silicatos estratificados, que contienen porcentajes de SiO<sub>2</sub>.

20 La invención se refiere además a una dispersión acuosa de adhesivo de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 11, que puede obtenerse según este procedimiento, así como al uso de la dispersión de acuerdo con la reivindicación 12 como adhesivo para el pegado de madera.

25 Procedimientos para la preparación de dispersiones son conocidos en diferentes realizaciones. Por ejemplo, se disuelven a este respecto tensioactivos, emulsionantes y otros adyuvantes de dispersión en una fase acuosa. En esta se introduce entonces la composición de monómero y se lleva a cabo la polimerización. De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, como aglutinantes de adhesivo se preparan (co)polímeros de ésteres vinílicos y comonómeros dado el caso olefinicamente insaturados. La polimerización para dar estos (co)polímeros se lleva a cabo en presencia de materiales de relleno dispersados especiales. En particular, a este respecto se preparan (co)polímeros no solubles en agua que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de ésteres vinílicos y dado el caso comonómeros olefinicamente insaturados.

30 Como monómeros de éster vinílico para la preparación de los copolímeros son adecuados por ejemplo ésteres del alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C2 a C18, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo. Preferentemente se emplea acetato de vinilo.

35 Como comonómeros olefinicamente insaturados para la preparación de los copolímeros son adecuados monómeros polimerizables por radicales, tales como, por ejemplo, etileno; monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno,  $\alpha$ -metilostireno o viniltolueno; ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tales como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico con alcanos C1 a C12, tales como éster metílico, etílico, n-butilico, iso-butilico y 2-etilhexílico de ácido acrílico y ácido metacrílico, éster dimetílico de ácido maleico o éster di-n-butilico de ácido maleico o nitrilos de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tales como acrilonitrilo o mezclas de los mismos.

40 Como (co)polímeros preferidos se emplean poli(ésteres vinílicos) de tales monómeros olefinicamente insaturados, que pueden prepararse mediante polimerización en emulsión o en suspensión. A este respecto se trata, por ejemplo, de monómeros de éster vinílico de ácidos carboxílicos C2 a C12 lineales o ramificados. Copolímeros adecuados pueden componerse en particular de acetato de vinilo y del 0,1 al 50% en moles, con respecto a los monómeros en total, en particular del 2 al 20% en moles de al menos un mono- o di-éster del ácido fumárico, maleico, itacónico, crotónico, acrílico y/o metacrílico, pudiendo ser el grupo éster ramificado o no ramificado y conteniendo de 2 a 18, en particular de 4 a 8 átomos de C. También son adecuados terpolímeros de los comonómeros indicados anteriormente.

45 Pueden estar contenidos, dado el caso también en pequeñas cantidades, monómeros que presentan al menos un grupo funcional adicional, tal como grupos epoxi, hidroxilo, amina, N-metilol, u otro doble enlace etilénicamente insaturado no conjugado. La cantidad de tales monómeros con grupos funcionales adicionales puede ascender a del 0,1 al 10% en moles, en particular del 0,1 al 5% en moles, con respecto a la cantidad de monómeros. Mediante pequeñas cantidades de monómeros difuncionales, pueden obtenerse dado el caso también polímeros ramificados. La cantidad de monómeros que contienen grupos polares o iónicos se selecciona de modo que no se obtiene ningún copolímero soluble en agua en sí. En cambio, los copolímeros pueden presentar adicionalmente monómeros con grupos funcionales que pueden reticular dado el caso más tarde después de la aplicación.

60 Otro constituyente necesario de la dispersión de polímero que contiene material de relleno que puede prepararse de acuerdo con la invención es el coloide protector, en cuya presencia junto con el material de relleno se polimeriza el

polímero no soluble en agua.

La composición de acuerdo con la invención contiene al menos un copolímero de etileno/alcohol vinílico hidrófobo como coloide protector, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico) hidrófobo. Por poli(alcoholes vinílicos) hidrófobos (PVOH) se entienden copolímeros de poli(alcohol vinílico) que contienen adicionalmente elementos constructivos de etileno en la cadena polimérica. En particular, el porcentaje de etileno puede ascender a del 0,2 al 15% en moles. Estos copolímeros estarán hidrolizados en gran medida con un grado de hidrólisis superior al 95%, de modo que al mismo tiempo están presentes partes hidrófobas e hidrófilas en la cadena polimérica. El peso molecular de los derivados de PVOH hidrófobos adecuados asciende preferentemente a más de 30000 g/mol, en particular, más de 50000 g/mol (determinado a través de CPG contra un estándar de poliestireno). Tales polímeros se encuentran comercialmente disponibles.

De acuerdo con la invención, es necesario que del 0,5 al 15% en peso, en particular hasta el 5% en peso (con respecto al peso total de la dispersión), de coloide protector de poli(alcoholes vinílicos) hidrófobos esté contenido en la dispersión. Una forma de realización adicional emplea una mezcla de poli(alcohol vinílico) hidrófobo junto con poli(alcohol vinílico) totalmente hidrolizado convencional. A este respecto, la relación en de hidrófobo : totalmente hidrolizado puede ascender a de 1: 5 a 5: 1. Si solo se emplean compuestos de PVOH polares, es reducida la estabilidad de una pegadura frente al agua. Si la parte hidrófoba es demasiado alta, la producción de una dispersión junto con los materiales de relleno es problemática.

Pueden añadirse adicionalmente otros coloides protectores. A este respecto se trata, por ejemplo, de éteres de almidón y/o éteres de celulosa o sus derivados, por ejemplo, modificados por oxidación, esterificación, eterificación o degradación. Ejemplos son hidroxialquileteralmidones, hidroxialquilocelulosas, carboxialquilocelulosas, carboxialquileteralmidones, dextrinas o hidroxialquildextrinas.

Un constituyente adicional, que se añade a la dispersión de acuerdo con la invención ya en la reacción de polimerización, es un material de relleno especial.

Por materiales de relleno en el sentido de la invención se entienden materiales de relleno, pigmentos, colorantes no solubles o también polvos poliméricos orgánicos sólidos, reticulados. Como materiales de relleno son adecuados, por ejemplo, sustancias inorgánicas que son inertes frente a los polímeros así como durante el procedimiento de producción de la dispersión polimérica que contiene material de relleno en las condiciones de reacción que prevalecen allí. Ejemplos de materiales inorgánicos adecuados son tierras de diatomeas, harina de cuarzo, gel de sílice, sulfato de bario, óxidos metálicos tales como óxido de zinc, dióxido de titanio, zeolitas, caofilita, leucita, el grupo de soro-, ciclo-, ino-, filo- y tectosilicatos. Además son adecuados compuestos a base de silicatos de sodio y aluminio o de calcio. Asimismo son adecuados minerales tales como silicatos de aluminio, por ejemplo, andalusita, silimanita, cianita, mullita, pirofilita, imogolita o preferentemente caolinita. Materiales de relleno sensibles al agua o solubles, tales como yeso, anhidrita así como minerales de calcio tales como talco o creta, son menos adecuados y tienen que evitarse.

Además, son adecuados como materiales de relleno en el contexto de la presente invención son materiales de relleno orgánicos en forma de partícula sólida, en cuya presencia puede transcurrir la polimerización. Materiales de relleno orgánicos adecuados son por ejemplo pulverulentos, tales como poli(acetato de vinilo), poliestireno, poliolefinas a base de etileno, propileno o buteno; poli(acrilonitrilo), éster de poli(met)acrilato, polialquilmaleinatos y sus copolímeros, como sustancias sólidas reticuladas o de alto peso molecular. Pueden emplearse materiales de relleno individuales o mezclas.

A este respecto, de acuerdo con la invención, es necesario que durante la polimerización esté presente al menos un silicato estratificado como material de relleno, que contenga porcentajes de SiO<sub>2</sub>. En particular, los silicatos de aluminio son adecuados como silicato estratificado. De manera muy especialmente preferente, estos materiales de relleno presentan grupos OH en la superficie. Un ejemplo de un silicato estratificado que contiene OH es caolinita. Estos pueden contener en su estructura natural proporcionalmente hasta el 75% en peso de SiO<sub>2</sub> como cuarzo. En particular se trata de materiales de relleno naturales. El porcentaje de tales silicatos estratificados ascenderá a del 25 al 100% en peso con respecto a la cantidad de material de relleno total, preferentemente del 60 al 100 % en peso. Los materiales de relleno correspondientes se encuentran comercialmente disponibles.

Las partículas de relleno y, en particular, los silicatos estratificados adecuados, presentarán, por ejemplo, un tamaño de partícula (valor D<sub>50</sub>) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 µm, por ejemplo, aproximadamente de 0,5 a aproximadamente 5 µm. A este respecto se prefiere cuando más del 90% de las partículas presentan un tamaño inferior a 10 µm. Para la clasificación del tamaño de partícula, en el contexto de la presente invención, se ajusta al tamaño de las partículas primarias. La medición del tamaño de partícula tiene lugar por difracción de luz; el valor D<sub>50</sub> es el valor al que el 50% de las partículas son más pequeñas que el diámetro indicado.

La cantidad de materiales de relleno, que están presentes en el procedimiento de acuerdo con la invención y en las dispersiones obtenidas a este respecto, asciende preferentemente a del 2,5 al 75% en peso, con respecto al peso total de la dispersión, en particular del 10 al 40 % en peso.

En función de las propiedades deseadas de la dispersión y del tipo de preparación, el porcentaje de polímeros en la dispersión de adhesivo total puede ascender a estar entre el 5 y el 60% en peso. En una forma de realización preferida de la invención, el porcentaje es del 10 al 35% en peso.

5 La dispersión que puede obtenerse de acuerdo con la invención puede contener hasta aproximadamente el 20% en peso, con respecto al peso total de la dispersión, de aditivos. Entre los aditivos figuran, por ejemplo, estabilizadores, antiespumantes, antioxidantes, fotoestabilizadores, distribuidores de pigmento, agentes humectantes, reguladores de pH, agentes adherentes, plastificantes, colorantes, sustancias olorosas y biocidas. Estos pueden añadirse a la dispersión de adhesivo antes o después de la polimerización del éster vinílico y de los comonómeros, prefiriéndose una adición después de la polimerización.

10 Como agente conservante pueden agregarse ventajosamente benzoatos, fluoruros tales como fluoruro de sodio, sustancias amídicas y ésteres de ácido hidroxibenzoico. Como aditivos adicionales, la dispersión de adhesivo de acuerdo con la invención puede contener hasta el 2% en peso, preferentemente del 0,1 al 1% en peso de estabilizadores UV. Como estabilizadores UV son especialmente adecuados los denominados compuestos HALS. Por ejemplo, la dispersión de adhesivo de acuerdo con la invención puede contener también porcentajes de plastificantes o resinas adhesivas. Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos que portan grupos OH o epoxidados, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico, así como mezclas de los mismos. Como resinas adhesivas son adecuadas, por ejemplo, resinas de hidrocarburo, tales como las resinas terpénicas, resinas de cumarona-indeno; resinas petroquímicas alifáticas; resinas de hidrocarburo a base de compuestos de CH insaturados o resinas fenólicas modificadas o resinas y derivados de colofonia. Como agentes adherentes son adecuados, en particular, silanos que contienen grupos hidrolizables, tales como alcoxi- o acetoxisilanos. Estos pueden contener también adicionalmente sustituyentes alquilo funcionales. Ejemplos son alquilamino-, hidroxialquil- o epoxialquilsilanos. La cantidad puede ascender a del 0,1 al 3% en peso.

15 En una forma de realización particular, la dispersión contiene menos del 0,5% en peso de tensioactivos aniónicos, anfóteros o catiónicos. En particular, la dispersión está libre de tensioactivos. En una forma de realización preferida adicional, las dispersiones del 0 al 5% en peso, en particular del 0,3 al 3% en peso de un compuesto de metal ácido, por ejemplo compuestos de aluminio, zinc, cromo o titanio, tales como  $AlCl_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $TiCl_4$  o  $ZnCl_2$ .

20 Todos los aditivos pueden incorporarse inmediatamente antes de la polimerización, sin embargo, también es posible añadir estos después de la preparación de la dispersión de polímero/material de relleno.

25 Una forma de realización preferida de la dispersión que puede obtenerse de acuerdo con la invención contiene del 0,5 al 5% en peso de coloide protector de copolímero de etileno/alcohol vinílico hidrófobo, del 10 al 60% en peso de copolímero de poli(acetato de vinilo), del 10 al 40% en peso de material de relleno de silicato estratificado, así como del 0,1 al 10% en peso de aditivos. En particular, los aditivos mencionados anteriormente, están contenidos como agentes adherentes, catalizadores y/o estabilizadores. A este respecto, el contenido de agua ascenderá a entre el 35 y el 65% en peso y la suma de los constituyentes ascenderá al 100% en peso.

30 La dispersión de polímero que contiene material de relleno se produce mediante polimerización en emulsión en el contexto de la presente invención. Con este fin se genera preferentemente en primer lugar una dispersión de las partículas de material de relleno en agua. A este respecto se prepara por ejemplo en primer lugar una solución acuosa del coloide protector hidrófobo. Esta solución o dispersión se homogeneiza entonces, esto puede favorecerse también mediante calentamiento. Resulta conveniente cuando el valor de pH de la dispersión asciende a entre 3,0 y 7,0.

35 Como etapa de procedimiento siguiente, se lleva a cabo la dispersión de las partículas de material de relleno. Para ello se distribuyen las partículas de material de relleno en la dispersión mencionada anteriormente, dispersándose la dispersión durante tanto tiempo hasta que se consigue la mayor distribución posible del presente aglomerado de material de relleno. La dispersión puede llevarse a cabo mediante agitadores de alta velocidad, tales como disolvedores. Dado el caso, puede influirse en la fragmentación de los aglomerados cambiando la temperatura o la velocidad de agitación. Mediante una medición de la distribución del tamaño de partícula, puede comprobarse la dispersión completa. Sin embargo, cualquier otra forma de descomposición de los aglomerados de partículas de material de relleno en las partículas primarias es posible en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención. Esto incluye, por ejemplo, la fragmentación de aglomerados por medio de ultrasonidos o con un mezclador estático.

40 Si hay una dispersión suficiente de las partículas de material de relleno, entonces a continuación se lleva a cabo la polimerización en emulsión. Para ello se agrega, por ejemplo, una parte de los monómeros, y después de la adición de una parte de iniciadores adecuados, se inicia la polimerización mediante calentamiento. Bajo el control de la temperatura de reacción, pueden añadirse gota a gota entonces las fracciones restantes de monómeros e iniciador.

45 Como iniciadores de polimerización para la polimerización en emulsión acuosa por radicales preferidas son adecuados aquellos que que son capaces de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales en

presencia del material de relleno. A este respecto puede tratarse de iniciadores orgánicos e inorgánicos conocidos, tales como peróxidos orgánicos o inorgánicos, compuestos azo o iniciadores redox adecuados. Por ejemplo, son adecuados peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, persulfato de potasio o persulfato de amonio en cantidades de hasta el 2,0% en peso, preferentemente en cantidades de hasta el 0,2 % en peso. Tales iniciadores son conocidos por el experto en la materia.

Para obtener una reacción completa y reducir el contenido de monómeros residuales, en una forma de realización, después del final de la reacción, puede añadirse adicionalmente un iniciador dado el caso también diferente y puede llevarse a cabo aún una reacción posterior a temperatura elevada.

En la dispersión de polímero que contiene material de relleno así preparada, pueden añadirse aditivos adicionales o bien después del enfriamiento o bien en el calor. Estos pueden seleccionarse para influir en determinadas propiedades de la dispersión de adhesivo acabada. Si estos aditivos no alteran la reacción de polimerización, estos pueden incorporarse también dado el caso ya junto con el coloide protector y el material de relleno.

De acuerdo con el procedimiento de preparación, se obtiene una dispersión estable en almacenamiento, que puede usarse dado el caso después de la adición de otros aditivos, como adhesivo. Las dispersiones de adhesivo de acuerdo con la invención presentan preferentemente una viscosidad inferior a 20000 mPas, en particular de 5000 a 15000 mPas (norma ISO 2555, Brookfield RVT, husillo 4 para viscosidades de hasta 10000 mPas y husillo 5 para viscosidades superiores a 10000 mPas, 25 °C). Esta dispersión será estable en almacenamiento al menos durante un periodo de tiempo de 8 semanas, es decir, no se encontrarán partículas (de material de relleno) depositadas en el fondo. A este respecto es también posible, para la aplicación, reducir la viscosidad de la dispersión con agua o aditivos, por ejemplo, hasta 2000 a 15000 mPas (25 °C), en particular por debajo de 5000 mPas.

La ventaja de la composición que puede obtenerse de acuerdo con la invención se encuentra en estabilidad elevada de una pegadura contra la humedad. A este respecto, las probetas son estables durante más tiempo en sus propiedades mecánicas. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse como adyuvantes de dispersión también polímeros que presentan fracciones no polares, las dispersiones que contienen material de relleno generadas, a este respecto, no son autodispersables, pero, en cambio, son estables en almacenamiento. Una cantidad elevada de adyuvantes polares puede evitarse a este respecto, estos llevarían a un deterioro de la estabilidad de pegadura.

#### Ejemplos:

Siempre que no se indique lo contrario, todos los datos de porcentaje se refieren a porcentaje en peso.

En un agitador rápido, se preparó una preemulsión calentando hasta 70 °C a partir de:

Ejemplo 1	Ejemplo 2	
40,0 g	37,5 g	agua destilada
1 g	1 g	Poli(alcohol vinílico) totalmente hidrolizado (solución acuosa al 4% en peso con una viscosidad de 5600 mPas)
4,5 g	3,5 g	Copolímero de etileno/PVOH (peso molecular de aproximadamente 60000 g/mol, > 98% saponificado)
0,02 g	0,02 g	antiespumantes

Después se añadieron y se dispersaron con agitación:

15 g	0	creta
15 g	30 g	caolinita (aproximadamente el 30% de silicato estratificado, 70% de cuarzo, que contiene grupos OH)
0,1 g	0,1 g	ácido tartárico
0,5 g	1,5 g	agua destilada

Después de mezclar, se añadieron a lo largo de un periodo de tiempo de dos horas a una temperatura de aproximadamente 75 - 80 °C solución de iniciador y la mezcla de monómeros:

15 g	15,5 g	acetato de vinilo
0	0,5 g	N-iso-butoxi-metilacrilamida
5 g	5 g	agua, en la que están disueltos 0,15 g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Después de 30 min a 80 °C se añadieron con agitación en etapas individuales (en cada caso después de 15 min):

0,5 g	0,5 g	agua destilada con 0,05 g de hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo
2,6 g	1,6 g	agua con 0,05 g de ácido ascórbico

## ES 2 733 748 T3

0,5 g 0,5 g agua con 0,5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Después de 10 minutos más, la dispersión se enfrió. A continuación se añadió una solución de estabilizador de:

0,15 g 0,15 g Acticid LA, diluido con agua en una relación en peso de 1: 1 (biocida).

5 Después de enfriar se filtró la preparación.

Sólidos aproximadamente el 49% en peso

Viscosidad Ensayo 1: 9500 mPas, 25 °C

Viscosidad Ensayo 2: 8000 mPas, 25 °C

10 En el Ejemplo 1, se homogeneizó el 98,4% de la dispersión 1 con aproximadamente el 1,3% de un plastificante (DIBP) junto con el 0,2% de un biocida junto con algo de agua para formar un adhesivo.

15 En el Ejemplo 2, se mezcló el 89,4% de la dispersión 2 con aproximadamente el 2,5% de un plastificante (triacetina) junto con el 1,9% de AlCl<sub>3</sub>, el 1,8% de agua y el 0,15% de Na(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se añadió el 0,3% de un biocida se mezcló con aproximadamente el 4% de agua y se preparó una dispersión de adhesivo.

20 Como ensayo comparativo 3, trabajó posteriormente el ensayo 2, con la condición de que el copolímero de etileno/PVOH se sustituyera por una cantidad igual de PVOH parcialmente saponificado (PVA 17-88). Además, como material de relleno se emplearon exclusivamente 20 g de creta. A esta dispersión 3 se añadieron de manera análoga al Ejemplo 2 y los aditivos y se sometieron a prueba como Ejemplo 3 como adhesivo.

Viscosidad: 12.000 mPas

Sólidos: aproximadamente el 48 %

25 Los adhesivos 1 - 3 se sometieron a varias pruebas habituales comparativas.

- Pegado de madera maciza haya con haya
- Tiempo de fraguado durante el pegado de HPL sobre tablero de virutas de 18 mm y madera dura sobre madera dura,
- Tiempo abierto sobre tablero de virutas de 18 mm y madera dura,
- 30 - Resistencia al calor según la norma DIN 14257
- Resistencia al agua según la norma DIN EN 204/205 D3

Descripción de los procedimientos de prueba:

35 a) Antes de pegar haya con haya, se cepilla la madera, de manera preferente directamente antes de pegar, como máximo 3 horas antes del pegado. El adhesivo se aplica a ambos lados sobre las superficies que van a pegarse. Ha de prestarse atención a que los anillos anuales de los bordes de madera que van a unirse tengan uno con respecto a otro patrón de dibujo de espina, tal como se describe en la norma DIN EN 204. La cantidad de adhesivo asciende a 150 g/m<sup>2</sup>. Después de 90 segundos, se juntan los bordes de madera y unen firmemente

40 entre sí por medio de abrazaderas de tornillo. En el plazo de 3 minutos, la presión sobre la junta de pegado se acumula lentamente por medio de las abrazaderas de tornillo. Después de 24 horas, se retiran las abrazaderas de tornillo y, después de otras 48 horas, se cepillan los bordes de madera pegados. Inmediatamente después, los bordes de madera se separan por medio de cinceles en la junta de pegado y la rotura de la madera o la rotura de fibra de madera se valora visualmente. Pegaduras muy buenas muestran una rotura de madera o una

45 rotura de fibra de madera del 90 - 100% de área, pegaduras aún aceptables tienen una rotura de madera o una rotura de fibra de madera de más del 50% de área.

b) Para la determinación del tiempo de fraguado, se preparan los materiales almacenados en condiciones climáticas normales:

- 50 • Tablero de virutas de tamaño 100 x 200 x 18 mm y HPL de tamaño 130 x 25 x 1 mm
- Tableros de haya de tamaño 100 x 125 x 5 mm y listones de madera de haya 115 x 25 x x 3 mm

55 En cada tablero de madera de haya se aplican 150 g/m<sup>2</sup> de adhesivo mediante rasqueta de alambre y se colocan 4 tiras de madera de haya. Por medio de una prensa hidráulica, se aplica una presión de 0,8 N/mm<sup>2</sup> sobre la pegadura. La presión se interrumpe repetidamente a corto plazo para determinar el tiempo de fraguado, para arrancar a mano una tira de madera de haya del tablero de madera de haya. En este sentido se valora la rotura de fibra de madera o la rotura de madera. El tiempo de fraguado se alcanza tan pronto como se alcanza una resistencia media con una rotura de fibra de madera o una ruptura de madera del 25% de área.

60 Al pegar HPL sobre tablero de virutas, se procede igual que se describe anteriormente, en cambio, la aplicación de adhesivo es de 100 g/m<sup>2</sup> y 200 g/m<sup>2</sup>. Con ello resultan para la determinación del tiempo de fraguado un total de 3 valores.

## ES 2 733 748 T3

c) Para la determinación del tiempo abierto se emplean materiales almacenados en condiciones climáticas normales. La dimensión de los materiales de madera se describe en b). Como aplicación de adhesivo tanto sobre tablero de virutas, como tablero de madera de haya se selecciona 100 g/m<sup>2</sup> y 150 g/m<sup>2</sup>. El tiempoabierto se alcanza cuando la adherencia de adhesivo en las tiras de HPL o las tiras de madera de haya es del 15 al 40% de área, preferentemente del 25% de área.

5

d) Estructura de prueba y prueba véase la norma DIN 14257

e) Estructura de prueba y prueba véase la norma DIN EN 204/205

10

Ensayo	Resultados:		
	Adhesivo 1	Adhesivo 2	Adhesivo 3
Pegado de madera maciza (% de área)	90 - 100	70 - 90	40 - 60
Tiempo de fraguado haya 150 g/m <sup>2</sup>	20 - 25 min	20 - 25 min	20 - 25 min
Tiempo de fraguado tablero de virutas 100 g/m <sup>2</sup>	2 - 4 min	3 - 5 min	4 - 6 min
Tiempo de fraguado tablero de virutas 200 g/m <sup>2</sup>	5 - 7 min	7 - 10 min	8 - 11 min
Tiempo abierto haya 100 g/m <sup>2</sup>	4 - 5 min	4 - 5 min	6 - 7 min
Tiempo abierto haya 150 g/m <sup>2</sup>	5 - 6 min	5 - 6 min	7 - 8 min
Tiempo abierto tablero de virutas 100 g/m <sup>2</sup>	3 - 4 min	3 - 4 min	5 - 6 min
Tiempo abierto tablero de virutas 150 g/m <sup>2</sup>	6 - 7 min	6 - 7 min	8 - 10 min
norma DIN 14257	9 - 10 N/mm <sup>2</sup>	8 - 9 N/mm <sup>2</sup>	3 - 5 N/mm <sup>2</sup>
norma DIN EN 204 Secuencia de almacenamiento D3.3	2,2 - 2,5 N/mm <sup>2</sup>	2,1 - 2,4 N/mm <sup>2</sup>	1,6 - 1,8 N/mm <sup>2</sup>

Además, se valoró visualmente la estabilidad. La comparación 3 mostró primeras sedimentaciones después de 7 días de almacenamiento a 25 °C. Las otras muestras eran todavía estables después de 2 semanas. El pegado del ensayo comparativo es menor inmediatamente después del pegado y también después de la exposición a humedad.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la preparación de una dispersión de adhesivo acuosa, en el que en primer lugar se prepara una dispersión acuosa de materiales de relleno y coloides protectores, y a esta dispersión se añade entonces éster vinílico y dado el caso comonomeros y se polimerizan, caracterizado por que como coloide protector se emplean al menos un copolímero de etileno/poli(alcohol vinílico) hidrófobo y como material de relleno al menos un silicato estratificado, que contiene porcentajes de SiO<sub>2</sub>.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como coloide protector se emplea copolímero de etileno-poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado con un contenido en etileno de hasta el 15% en moles.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como coloide protector se emplea una mezcla de al menos un copolímero de etileno-poli(alcohol vinílico) hidrófobo y al menos un poli(alcohol vinílico) completamente hidrolizado, en particular en la relación en peso de 1: 5 a 5: 1.
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los silicatos estratificados dispersados presentan un valor D<sub>50</sub>, determinado por medio de difracción de luz, inferior a 10 µm.
- 25 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el porcentaje de SiO<sub>2</sub> del silicato estratificado empleado asciende hasta el 75% en peso.
- 30 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que a la dispersión se añade una sustancia ácida de acción catalítica, en particular Al, Zn, compuestos de Ti.
- 35 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el copolímero presenta grupos funcionales seleccionados de grupos OH, epoxi, amina, metilol.
- 40 8. Dispersión de adhesivo preparada según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 45 9. Dispersión de adhesivo según la reivindicación 8, caracterizada por que la dispersión de adhesivo se compone de i) del 10 al 40% en peso de materiales de relleno, que contienen al menos un silicato estratificado, que contiene un porcentaje de SiO<sub>2</sub>, ii) del 0,5 al 5% en peso de al menos un copolímero de etileno-poli(alcohol vinílico) hidrófobo, iii) del 10 al 60% en peso de al menos un (co)polímero de acetato de vinilo, iv) agua, así como v) del 0,1 al 10% en peso de al menos un aditivo.
- 50 10. Dispersión de adhesivo según la reivindicación 9, caracterizada por que la dispersión de adhesivo contiene como aditivo hasta el 3% en peso de un compuesto de metal ácido.
- 55 11. Dispersión de adhesivo según al menos una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada por que esta presenta una viscosidad de hasta 20000 mPas, medida según la norma ISO 2555, Brookfield RVT, husillo 4 para viscosidades de hasta 10000 mPas y husillo 5 para viscosidades superiores a 10000 mPas, 25 °C.
- 60 12. Uso de una dispersión de adhesivo según al menos una de las reivindicaciones 8 a 11 como adhesivo para el pegado de madera.