



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 867**

51 Int. Cl.:
C09J 131/04 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 118/08 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04015186 .2**
86 Fecha de presentación : **29.06.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1493793**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Composición adhesiva acuosa.**

30 Prioridad: **30.06.2003 DE 103 29 594**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Follmann & Co. Gesellschaft für
Chemie-Werkstoffe und -Verfahrenstechnik mbH
& Co. KG.
Karlstrasse 59
32423 Minden, DE**

72 Inventor/es: **Scholtyssek, Werner;
Brandt, Holger;
Röbke, Kai y
Walking, Ulf**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

ES 2 280 867 T3

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva acuosa.

5 La invención se refiere a un adhesivo, con preferencia a un adhesivo de acetato de polivinilo en dispersión acuosa.

El acetato de polivinilo es un adhesivo preferido debido a sus bajos costos en la fabricación y el procesamiento y, además, una buena tolerancia para el medio ambiente, en especial para la madera.

10 Pero como el acetato de polivinilo presenta una resistencia deficiente al agua y al calor, en el estado de la técnica se intenta desde hace mucho tiempo poner a disposición composiciones de acetato de polivinilo que, en cuanto a su resistencia al agua y al calor, presenten mejores propiedades. Para ello se desarrollaron en especial copolimerizados con monómeros más hidrofóbicos o reticulables con enlaces cruzados y mezclas con otros polímeros. De esta manera, se desarrollaron colas para madera con alta resistencia al agua al utilizar acetato de polivinilo, alcohol polivinílico
15 como coloide de protección y un monómero reticulable que satisfacen los requerimientos de los grupos de solicitud D3 y D4 según la norma DIN EN 204. En la práctica, las propiedades mejoradas llevan en un sentido la mayoría de las veces, sin embargo, a dificultades respecto de otra propiedad.

20 Los alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados como dispersantes presentan una deficiente resistencia al agua. Incluso al usar alcohol polivinílico totalmente hidrolizado, no se logran resistencias satisfactorias al agua y, además, presenta una baja estabilidad al almacenamiento y una mala procesabilidad. También las mezclas de estas sustancias han llevado hasta ahora a resultados no satisfactorios.

25 A fin de lograr la resistencia al agua deseada, se emplearon finalmente alcoholes polivinílicos con un alto grado de hidrólisis, al menos del 95% en moles, en forma modificada. El alcohol polivinílico modificado presentaba un contenido en unidades de etileno del 2 al 9% en moles. Esta composición adhesiva también debía permitir prescindir de un reticulante.

30 El adhesivo ventajoso en cuanto a su resistencia al agua al utilizar el alcohol polivinílico modificado presentó, sin embargo, considerables desventajas en la preparación. De esta manera, el adhesivo no formó en la aplicación práctica ninguna película homogénea. Más bien se podía observar la formación de coágulos.

35 A fin de obtener una película homogénea, se intentó finalmente darle utilidad al adhesivo resistente al agua para la aplicación industrial con un emulsionante como aditivo. La adición del emulsionante resolvía el problema de la procesabilidad, pero de esta manera se reducía, a su vez, la resistencia al agua del adhesivo de forma considerable, de modo que estas ventajas del adhesivo se perdieron en la aplicación práctica.

40 La presente invención tenía por objeto poner a disposición una composición adhesiva con una alta resistencia al agua y mejoradas propiedades reológicas.

45 Este objeto se resuelve por medio de un adhesivo en forma de dispersión preferentemente acuosa, que presenta un dispersoide de un polímero de un monómero etilénicamente insaturado, así como un primer dispersante de un alcohol polivinílico modificado con un contenido en unidades de etileno inferior al 20% en moles, con preferencia del 2 al 9% en moles, con preferencia especial del 3 al 8% en moles, y como otro dispersante alcohol polivinílico. En la adición del alcohol polivinílico radica el punto central de la invención. El alcohol polivinílico lleva de manera ventajosa a mejorar las propiedades del adhesivo de manera considerable. El adhesivo según la invención forma una película adhesiva homogénea y no muestra una tendencia a la formación de coágulos. El adhesivo según la invención se puede procesar fácilmente a máquina, de modo que también en el área industrial se puede utilizar de manera abarcativa. Por medio de las propiedades reológicas mejoradas, el adhesivo según la invención es superior a los conocidos en el estado de la técnica; esto también con respecto a que las propiedades reológicas, plasticidad, elasticidad y viscosidad ganan importancia y son relevantes en gran medida en la dosificación de los adhesivos, la fabricación de la capa de adhesivo y la descripción del procedimiento de endurecimiento.

50 La adición del alcohol polivinílico como dispersante adicional al alcohol polivinílico modificado que produce la alta resistencia al agua no lleva, de manera sorprendente, a una pérdida de la resistencia al agua.

55 En consecuencia, la invención se basa sobre el conocimiento de que no corresponde la suposición conocida en el estado de la técnica (ver, por ejemplo, el documento EP 0 699 697) de que la adición de un alcohol polivinílico influye negativamente la resistencia al agua y la procesabilidad. En el caso de la combinación según la invención, no se pudo observar una pérdida de la resistencia al agua de este tipo, sino sólo -como se detalló- una clara mejora de las propiedades importantes para el procesamiento del adhesivo como, por ejemplo, también la estabilidad. Esto rige también para el uso de un alcohol polivinílico completamente hidrolizado. Por ello, a pesar del uso del alcohol polivinílico, no es necesario añadir reticulantes como, por ejemplo, isocianato, para mantener la resistencia al agua en un nivel alto.

65 Como material de partida para el dispersoide polimérico se pueden utilizar monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos de estos monómeros incluyen olefinas como etileno, propileno e isobutileno; olefinas halogenadas como cloruro de vinilo o fluoruro de vinilideno; éster de ácido acrílico como, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo,

acrilato de etilo, ácido metacrílico; éster de ácido metacrílico como metacrilato de metilo; dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminoetilacrilato y sus compuestos cuaternarios; monómeros de acrilamida; monómeros de estireno; N-vinilpirrolidona; monómeros de dieno como butadieno, isopropeno y cloropreno; ésteres vinílicos como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y versatato de vinilo. A modo de ejemplo, se pueden emplear los mencionados en el documento DE 695 04 151 como ejemplos preferidos para el monómero etilénicamente insaturado, solos o en combinación de dos o varios de ellos. Se hace total referencia a la publicación del documento DE 695 04 151 respecto del dispersoide polimérico que se ha de aplicar preferentemente con la presente invención.

El adhesivo según la invención está preferentemente libre de un copolímero como dispersoide que presenta unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que contienen un grupo hidroxilo primario tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 692 29 921. El uso de estos monómeros tiene la desventaja de que en especial con calor y radiación UV se puede presentar una autorreticulación que puede llevar a una reducción de las propiedades adhesivas y el menoscabo de la procesabilidad.

Con preferencia, se usa acetato de polivinilo como dispersoide. El contenido en cantidad puede ser, respecto de la dispersión, preferentemente del 40 al 60% en peso, en especial del 45 al 55% en peso. Además, por ejemplo es posible que el acetato de polivinilo presente un grado de polimerización de 100 a 2500.

El alcohol polivinílico modificado según la invención se obtiene preferentemente por hidrólisis de un copolímero de éster vinílico y etileno. Ejemplos del éster vinílico incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y pivalato de vinilo, prefiriendo el acetato de vinilo. El alcohol polivinílico modificado presenta preferentemente un grado de hidrólisis de al menos el 95%.

Como alcohol polivinílico modificado también se pueden usar diferentes copolímeros etilénicamente insaturados, siempre que no se perjudique la acción según la invención. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido ftálico (anhidro), ácido maleico (anhidro), ácido itacónico (anhidro), acrilnitrilo, metacrilnitrilo, acrilamida, metacrilamida, cloruro de trimetil-(3-acrilamida-3-dimetilpropil)amonio, acrilamida-2-metilpropansulfonato y su sal de sodio, éter etilvinílico, éter butilvinílico, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, vinilsulfonato de sodio y arilsulfonato de sodio. Con preferencia, se emplean aquellos con las propiedades mencionadas en el documento DE 695 04 151. Por ello, se hace total referencia a la divulgación del documento DE 695 04 151.

Con preferencia, como alcohol polivinílico modificado se emplea según la invención un copolímero de etileno-alcohol vinílico. Este presenta preferentemente un grado de polimerización de 100 a 8000, con preferencia especial de 350 a 3500, con preferencia particular de 500 a 1200. En cuanto al grado de hidrólisis se prefiere que el copolímero de etileno-alcohol vinílico presente un grado de hidrólisis del 88 al 100% en moles, en especial del 95 al 100% en moles. Además, se prefiere que el adhesivo contenga el copolímero de etileno-alcohol vinílico en una proporción en cantidad del 1 al 3% en peso, en especial del 1,5 al 2,8% en peso, referido a la dispersión.

Los polímeros de alcohol vinílico empleados según la invención presentan preferentemente un grado de polimerización de 1500 a 3000, en especial de 2000 a 2500. Respecto del grado de hidrólisis se prefiere que los polímeros de alcohol vinílico presenten un grado de hidrólisis del 81 al 100% en moles, en especial del 85 al 92% en moles. En cuanto a la proporción en cantidad empleada en la dispersión, se prefiere que los polímeros de alcohol vinílico estén contenidos con una proporción del 0,6 al 2,5% en peso, en especial del 1,0 al 2% en peso en la dispersión.

De acuerdo con otra realización ventajosa, se pueden emplear varios alcoholes polivinílicos como dispersantes. Una variante preferida se define en la reivindicación 12.

La composición adhesiva según la invención puede presentar otros aditivos, además de los ya mencionados, que usualmente se usan para adhesivos. Ellos pueden combinarse de manera apropiada, a fin de regular las configuraciones de precisión en cuanto a las características de secado y adhesión, la viscosidad y las propiedades de formación de película. Ejemplos de tales componentes son disolventes orgánicos, polímeros hidrosolubles como almidones, almidones modificados, almidones oxidados, metilcelulosas, carboximetilcelulosas y copolímeros de anhídrido de ácido maleico e isobuteno, de anhídrido de ácido maleico y estireno y de anhídrido de ácido maleico y éter metilvinílico, así como resinas termoendurecibles que usualmente se usan como adhesivo, tensioactivos, antiespumantes y/o auxiliares de formación de película. Además, se pueden añadir rellenos tales como arcilla, caolín, talco, carbonato de calcio y harina de madera, extensores, aceleradores de la reacción, pigmentos, dispersantes, anticongelantes, conservantes y anticorrosivos, siempre que se desee y sea necesario.

El adhesivo según la invención se caracteriza por una alta resistencia al agua, una buena procesabilidad por formación de una película homogénea, así como una adhesión extraordinariamente buena a distintos materiales. Además, se caracteriza por una alta tolerancia con otros sistemas, así como una total tolerancia a rellenos, resistencia al agua y resistencia al almacenamiento. Por ello, se puede usar para la adhesión de los más diversos materiales, por ejemplo, madera, enchapados, plásticos, lanas y láminas.

Se usa con especial preferencia la composición adhesiva según la invención como cola para madera. Además, el adhesivo según la invención es fabricable y procesable más rápidamente debido a sus particulares propiedades de fluidez. Por ello, en principio, también es aplicable para los grupos de solicitud D1 a D4. Para satisfacer los requie-

ES 2 280 867 T3

rimientos del grupo de solicitud D1, puede resultar ventajoso añadir adicionalmente un endurecedor de isocianato. Éste constituye una proporción de aproximadamente el 1 al 10% de la dispersión básica.

De acuerdo con una realización ventajosa, la dispersión presenta un valor pH de 5,5 a 7,5, con preferencia de 6,2 a 8,9. El valor pH se regula preferentemente con bicarbonato de sodio.

El valor pH “neutro” según la invención es particularmente ventajoso respecto de los adhesivos conocidos en el estado de la técnica. De esta manera, en el caso de las colas para madera conocidas en el estado de la técnica surge a menudo el problema de que la madera se tiñe durante el pegado. Esto es en especial un problema en el pegado de sustratos de un escaso espesor de material, por ejemplo, en el caso del enchapado. La causa para las coloraciones observadas, en su mayoría rojizas, en conexión con algunos tipos de madera como, por ejemplo, haya, maple o black cherry son, entre otras, reacciones entre los sistemas adhesivos ácidos conocidos en el estado de la técnica y los componentes de la madera. Estas reacciones se tornan más visibles cuanto más delgado es el espesor del material. Debido al hecho de que el espesor del material, por ejemplo durante el enchapado, se redujo crecientemente en los últimos años por razones económicas, aparece este problema marcadamente. Estas coloraciones generan altos costos por lotes fallados y reclamaciones. El adhesivo según la invención soluciona este problema mediante la elección del valor pH “neutro” según la invención en vez del valor pH ácido conocido en el estado de la técnica.

Otra ventaja del valor pH alcanzable según la invención es la acción corrosiva del sistema claramente reducida frente a los sistemas ácidos usuales y conocidos en el estado de la técnica. La solicitud de tuberías, bombas y tanques se reduce esencialmente por medio del valor pH neutro.

Por medio de la regulación ácida de la cola para madera usual en el estado de la técnica, también puede tener lugar una prerreticulación en el envase, lo que tiene como consecuencia un aumento no deseado de la viscosidad. En el caso de una reticulación de este tipo, también se puede separar formaldehído de forma desventajosa. Además, los sistemas ácidos reaccionan de modo sensible a la radiación solar y al calor, de modo que deben ser protegidos. El adhesivo según la invención con un valor pH “neutro” no presenta estas desventajas. Debido a la alta resistencia al agua del adhesivo según la invención, se puede elevar el valor pH sin que se pierda la resistencia al agua. Éste no es el caso en los sistemas conocidos en el estado de la técnica; ellos requieren un valor pH cercano a 3, ya que, de lo contrario, no se cumple con las resistencias al agua necesarias.

Por ello, con el adhesivo según la invención, se pueden pegar piezas compuestas por los más diversos materiales. Una pieza de este tipo se define en la reivindicación 13. A continuación se enumeran algunos ejemplos.

Teniendo en cuenta el hecho de que el adhesivo según la invención es particularmente apropiado como cola para madera, se puede fabricar una pieza de madera de varias capas, pegando estas capas con el adhesivo según la invención. Es particularmente ventajosa la aplicación cuando una capa de la pieza de madera es un enchapado. Como otra posibilidad, la pieza de madera puede estar realizada con un encolado de superficie, ventajosamente sobre una plancha de laminado duro (CPL) o una plancha de laminado a alta presión (HPL). Además, también se pueden realizar encolados de madera maciza.

Además, también es posible encolar varias capas de plástico o lana.

De acuerdo con otra realización, existe la posibilidad de encolar distintas capas de plástico entre sí, en donde el pegado puede ser un recubrimiento por pegado térmico (lámina acabada decorativa). Por otra parte, las capas pueden representar, por ejemplo, láminas de polipropileno convenientemente con capa de fondo y pretratada con Corona, o bien pueden no estar pretratadas.

Además es posible fabricar una pieza de varias capas compuestas por placas de fibra de alta densidad (HDF) y aluminio.

El pegado en sí puede realizarse, por ejemplo, como encolado a alta frecuencia.

La invención se explicará ahora con mayor detalle por medio de un ejemplo de realización.

55	5 - 35 g	de un copolímero de etileno hidrosoluble y
	10 - 50 g	de alcohol polivinílico se incorporan con agitación en
60	50 - 500 g	de agua y se disuelven bajo calentamiento. La temperatura de la solución se regula en 65 a 74°C. Tras añadir
	0,2 - 50 g	de un emulsionante,
65	0,1 - 0,5 g	de un antiespumante usual en el mercado se disponen también
	0,2 - 0,5 g	de un iniciador hidrosoluble de la polimerización y

ES 2 280 867 T3

30 - 60 g de acetato de vinilo (eventualmente con uno o varios comonómeros).

Después del comienzo de la polimerización, reconocible por la reacción exotérmica inicial, se dosifican durante 3 a 6 horas otros

380 - 460 g de acetato de vinilo (eventualmente con uno o varios comonómeros).

A fin de introducir la reacción posterior, se añaden nuevamente

0,05 - 0,3 g de un iniciador hidrosoluble de la polimerización a la solución.

Una vez terminada la reacción posterior, se regula la dispersión con álcali a pH 6,5 - 6,9 y se enfría hasta temperatura ambiente. Además, se han de incorporar

1 - 3 g de un conservante usual en el mercado y

0,1 - 20 g de un auxiliar de formación de película.

La solidez de pegado de la dispersión según la invención se midió de acuerdo con la norma EN 204/205 y dio un valor D3 de 2,6 N/mm². Las propiedades reológicas eran excelentes. En comparación, se prepararon dispersiones conocidas en el estado de la técnica sólo usando un copolímero de etileno hidrosoluble. Mostraron propiedades de flujo muy malas y presentaron altas proporciones de coágulos. Como este adhesivo no era apropiado para el procesamiento industrial, no se determinó la solidez de la adhesión. A fin de mejorar las propiedades reológicas, se añadieron emulsionantes usuales en el mercado, tal como se describió con anterioridad. De esta manera, se mejoraron las propiedades reológicas y se redujo la proporción de coágulos, pero empeoró la resistencia al agua. La capacidad de adhesión de estas dispersiones procesables fue determinada de acuerdo con la norma EN 204/205 y dio valores inferiores a 2,0 N/mm², de modo que no se cumplió con los requisitos.

La Figura 1 muestra una fotografía en la que se manifiestan las propiedades positivas del adhesivo según la invención en comparación con dos colas para madera D3 usuales en el mercado. El adhesivo según la invención, que satisface los requisitos de grupo de solicitud D3, se aplicó en el centro. Éste presenta un valor pH "neutro" de aproximadamente 6,5 a 6,9. A la izquierda y a la derecha, se aplicaron las colas comparativas. Ellas presentan, debido a su mecanismo de reticulación, un valor pH ácido relativamente alto que está comprendido en el intervalo de 3 a 3,5. Tal como se ve en la figura, estas colas para madera "ácidas" muestran una clara coloración roja en contacto con la madera. Esto aparece en especial en maderas con contenido de ácido tánico u maderas ricas en otros componentes. Ellas conducen, en especial en el caso del enchapado y aquí, a su vez, en el caso de enchapados de caras maderas tropicales, a las desventajas relevantes descritas con anterioridad. En el caso de la cola para madera según la invención aplicada en el centro, no se presenta esta coloración crítica de manera ventajosa.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo en forma de dispersión preferentemente acuosa, con

- un dispersoide de un polímero de un monómero etilénicamente insaturado y
- un primer dispersante de un alcohol polivinílico modificado con unidades etilénicas con un contenido de unidades etilénicas inferior al 20% en moles, preferentemente del 2 al 9% en moles, con preferencia especial del 3 al 8% en moles,
- un polímero de alcohol vinílico como otro dispersante,

caracterizado porque

- la dispersión presenta un valor pH de 5,5 a 7,5, con preferencia 6,2 a 6,9.

2. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque presenta acetato de polivinilo como dispersoide.

3. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque el acetato de polivinilo presenta un grado de polimerización de 100 a 2500.

4. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado** porque presenta acetato de polivinilo en una proporción en cantidad del 40 al 60% en peso, en especial del 45 al 55% en peso, referido a la dispersión.

5. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el alcohol polivinílico modificado es un copolímero de etileno-alcohol vinílico.

6. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el copolímero de etileno-alcohol vinílico presenta un grado de polimerización de 100 a 8000, con preferencia de 350 a 3500, con preferencia especial de 500 a 1200.

7. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque el copolímero de etileno-alcohol vinílico presenta un grado de hidrólisis del 88 al 100% en moles.

8. Adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque presenta el copolímero de etileno-alcohol vinílico en una proporción en cantidad del 1 al 3% en peso, en especial del 1,5 al 2,8% en peso, referido a la dispersión.

9. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque al menos un polímero de alcohol vinílico presenta un grado de polimerización de 1500 a 3000, en especial de 2000 a 2500.

10. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque al menos un polímero de alcohol vinílico presenta un grado de hidrólisis del 81 al 100% en moles, en especial del 85 al 92% en moles.

11. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque presenta al menos un polímero de alcohol vinílico en una proporción en cantidad del 0,8 al 2,5% en peso, en especial del 1,0 al 2,0% en peso, referido a la dispersión.

12. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el polímero de alcohol vinílico está compuesto de un primer polímero parcialmente saponificado con un grado de polimerización de 1500 a 3000 y un grado de hidrólisis del 86 al 92% en moles, en especial del 88 al 89% en moles, así como una viscosidad de 15 a 30 mPa.sec, en especial de 20 a 25 mPa.sec, en cada caso en solución acuosa al 4%, en una proporción en cantidad del 0,1 al 1,50% en peso, en especial del 0,3 al 0,6% en peso, referido a la dispersión,

y

otro polímero parcialmente saponificado con un grado de polimerización y de hidrólisis como el primer polímero parcialmente saponificado y una viscosidad de 30 a 50 mPa.sec, en especial de 35 a 45 mPa.sec, en cada caso en solución acuosa al 4%, en una proporción en cantidad del 0,5 al 1,5% en peso, en especial del 0,8 al 1,2% en peso, referido a la dispersión.

13. Pieza compuesta de al menos dos capas, **caracterizada** porque las capas están unidas por medio de un adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12.

Fig. 1

