



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 533**

51 Int. Cl.:  
**C09J 201/00** (2006.01)  
**B01F 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **04014710 .0**  
86 Fecha de presentación : **23.06.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1609834**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Procedimiento para producir adhesivos a base de agua y su uso.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2007**

73 Titular/es: **National Starch and Chemical  
Investment Holding Corporation  
1000 Uniqema Boulevard  
New Castle, Delaware 19720, US**

72 Inventor/es: **Magnin, Christophe;  
Burdett, Susan Moira;  
Duckworth, David;  
Flücken, Rainer Christian Uwe;  
Koelliker, Robert y  
Spriggs, Emma**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 286 533 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).

# ES 2 286 533 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir adhesivos a base de agua y su uso.

5 La invención se refiere a un procedimiento de reconstitución de polvos para producir adhesivos a base de agua y sus usos.

10 Los adhesivos a base de disolventes líquidos, adhesivos líquidos acuosos y adhesivos de aplicación en estado fundido se usan convencionalmente para unir un sustrato a un segundo sustrato. Sin embargo, cada uno de estos adhesivos tiene varias desventajas asociadas con su uso. Los adhesivos a base de disolventes representan riesgos para la salud y medioambientales y son difíciles de manipular, igual que los adhesivos de aplicación en estado fundido. Los adhesivos líquidos acuosos proporcionan adhesivos respetuosos con el medio ambiente con respecto a los adhesivos a base de disolventes alternativos, y una seguridad y manipulación mejores frente a adhesivos de aplicación en estado fundido. Sin embargo, existen varias desventajas de los adhesivos a base de agua, tales como un secado relativamente largo, tiempos de curado o endurecimiento y el agua contenida dentro de ellos tiende sin limitación a hinchar la superficie y/o material de sustrato. Además, tienen un tiempo de almacenamiento limitado y/o un nivel significativo de biocida para evitar el crecimiento de bacterias, limitaciones de transporte debido al agua que tiene que enviarse también, y requieren transporte y almacenamiento en condiciones controladas de temperatura debido a la estabilidad de congelación-descongelación limitada.

20 Para evitar algunas de las cuestiones anteriores, se han propuesto varios enfoques diferentes. El documento US-A 2003/0026976 describe adhesivos a base de resinas sintéticas, que se espuman para introducir menos agua dentro de la formación, para reducir los requisitos de temperatura así como aumentar las velocidades de línea. Además, puede lograrse un ahorro de costes sustancial. El documento US-B 6.280.514 describe un procedimiento para fabricar un adhesivo de base acuosa de polisacáridos espumados usando un generador de espuma y el documento US-B 6.280.515 describe un procedimiento para producir un adhesivo espumado a base de polisacáridos acuosos constante y estable, usando un polisacárido modificado con un anhídrido alquilsuccínico. Sin embargo, no se solucionan las cuestiones en cuanto a tiempo de almacenamiento limitado y/o niveles de biocida así como las desventajas descritas en cuanto a transporte.

30 Se describe un aparato para introducir espuma en un adhesivo a base de agua en el documento DE-C 199 05 229, usando aire comprimido. Está diseñado para tener una presión de trabajo en el segundo recipiente de almacenamiento para el adhesivo espumado de 2,8 a 3,2 bar, manteniendo así presiones de, por ejemplo, hasta 6 bar. Todo el diseño es bastante complejo y debido a la distribución resistente a la presión también costoso.

35 Existe otra tecnología que trata las desventajas de adhesivos acuosos de almacenamiento y transporte limitados usando adhesivos en polvo. Se conocen bien las ventajas generales de los polvos, de modo que no se requieren biocidas para vidas útiles de almacenamiento de 6 meses o superiores, no necesita enviarse agua y los productos tienen una estabilidad de congelación-descongelación excelente. Sin embargo, se usan principalmente como aditivos en sistemas de mortero seco, que contienen cemento, que se mezclan con agua en el sitio de construcción. Existe muy poca mención del uso de adhesivos en polvo redispersables en agua en aplicaciones que no son de construcción.

40 El documento EP-A 794 986 describe un adhesivo pulverulento a base de polisacáridos solubles en agua fría. Para evitar la formación de grumos durante el procedimiento de mezclado, se añade al menos una sustancia de partículas gruesas con un tamaño de partícula medio de 0,5 a 5 mm, que se disuelve en agua fría sin ningún aumento en la viscosidad. Esta sustancia de partículas gruesas se disuelve de forma neutra en agua fría en de 5 a 15 minutos a 20°C y consiste en particular en sales de metales alcalinos y alcalinotérreos y preferiblemente en azúcares y urea. Los polisacáridos son almidón, derivados de almidón y derivados de celulosa tal como se usan normalmente en la producción de pastas y colas. Se define el procedimiento para producir los adhesivos mezclando los componentes mecánicamente hasta que son homogéneos. Es un procedimiento discontinuo y por tanto no es adecuado para una aplicación industrial eficaz. Además, las partículas gruesas añadidas para evitar la formación de grumos tendrán un impacto sobre las propiedades de aplicación.

55 El documento EP-A 796 301 describe un polvo de cola de carpintería, que se dispersa fácilmente en agua y que tiene una resistencia de unión mejorada, estabilidad térmica y propiedades de endurecimiento rápidas. Se prepara añadiendo a la dispersión antes de la etapa de secado, uno o más copolímeros de alcohol vinílico u homopolímeros de alcohol vinílico totalmente hidrolizados que tienen un grado de hidrólisis de desde el 96 hasta el 100% en moles y una viscosidad Höppler de desde 2 hasta 15 mPa·s. Este polvo sólo es para aplicaciones de carpintería y por tanto es muy limitado en su uso. Los polvos redispersables, tales como este polvo de cola de carpintería, son también caros debido a la etapa de secado adicional que se requiere para retirar el agua. Además, las viscosidades descritas de 10.000 a 50.000 mPa·s no son adecuadas para muchos tipos de aplicaciones. Aunque se menciona que el polvo de cola de carpintería formulado anteriormente sólo necesita agitarse junto con agua antes de su aplicación, no se proporcionan detalles, incluso está claro que no es fácil mezclar tales materiales de elevada viscosidad de forma homogénea mezclando polvos con agua de forma eficaz, en particular para uso industrial.

65 El documento GB 146.992 describe un procedimiento para gelatinizar un único componente de almidón, a base de las cuatro variables de reacción diferentes, cantidad de almidón, cantidad de agua, la temperatura y el tiempo de reacción. Los dos procedimientos posibles son un procedimiento discontinuo, que requiere agitación energética y tiempos

## ES 2 286 533 T3

de calentamiento de 15 a 30 minutos, y un procedimiento de mezclado continuo usando un tubo de mezclado estacionario, que puede equiparse con una funda para el calentamiento por vapor directo. El tiempo de retención promedio de la suspensión es 265 segundos. Sin embargo, solamente pueden fabricarse materiales de muy baja viscosidad inferior a 1000 cP. No se proporciona información para preparar materiales a base de agua de manera eficaz tales como polímeros sintéticos que son mucho más difíciles de redispersar, debido a las elevadas viscosidades, la formación de grumos potencial tal como formación de películas tras la agregación, o requerir un consumo de energía alto.

El resumen PAJ del documento JP-A-4.202.580 describe un procedimiento de dos etapas usando en primer lugar un dispositivo de mezclado muy específico con una pluralidad de vástagos para mezclar polvos de adhesivos solubles en agua con un componente líquido. Con el fin de obtener el adhesivo a base de agua, se transfirió la mezcla resultante en una segunda etapa dentro de un tanque de disolución, se mezcló con agua y se disolvió para dar el objetivo. Tal procedimiento de dos etapas es complicado y se prevé que cuando se usan polímeros insolubles en agua, los vástagos pueden provocar agregados insolubles en agua grandes, que hacen que el procedimiento no sea muy adecuado para materiales de este tipo.

Es ahora el objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir adhesivos a base de agua, que:

- se basan en materias primas que tienen tiempos de almacenamiento largos, por ejemplo superiores a 6 meses, son estables a la congelación y descongelación, respetuosos con el medio ambiente, por ejemplo que tienen niveles de COV bajos y que están preferiblemente libres de plastificantes y tienen un nivel de biocidas bajo o incluso cero para englobar los reglamentos futuros, y

- puede dar de manera permanente productos a viscosidades de bajas a elevadas a una calidad constante y con tiempos de mezclado cortos con un equipamiento fácil de usar con un impacto en el coste positivo o neutro, y

- puede producir con una materia prima un múltiplo de diferentes calidades de adhesivos para reducir significativamente la complejidad de logística.

Se descubrió sorprendentemente que este objeto puede solucionarse mezclando un adhesivo en polvo redispersable y agua, opcionalmente junto con otros componentes, de modo que el adhesivo a base de agua final contiene un adhesivo en polvo redispersado en una cantidad de aproximadamente el 0,5% al 80% en peso y tiene una viscosidad Brookfield (23°C/20 RPM) de desde aproximadamente 10 hasta 250.000 mPas, en el que

- se lleva a cabo el mezclado como un procedimiento micro-discontinuo o continuo con un volumen de la cámara de mezclado de aproximadamente 0,001 a 200 litros y con un tiempo de mezclado de aproximadamente 0,01 a 500 segundos, y

- la razón del diámetro de al menos una paleta de mezcladora con respecto al diámetro de la cámara de mezclado es aproximadamente de 0,50 a 0,99.

El procedimiento según la invención redispersa los adhesivos en polvo en una unidad de redispersión de alta cizalladura en el plazo de segundos o unos cuantos minutos. El procedimiento de redispersión es un procedimiento micro-discontinuo o continuo. Se unen dos o más entradas a la unidad de redispersión, en las que puede controlarse la alimentación tanto de adhesivo en polvo como de agua o bien gravimétricamente o bien volumétricamente, y una salida, que lo más normalmente está en la parte inferior del recipiente de mezclado. El adhesivo en polvo, suministrado normalmente en bolsas (normalmente de 10 a 30 kg), bolsas grandes (normalmente de 400 a 1200 kg) o repartido a silos por camiones, puede alimentarse en primer lugar a un depósito de polvos o directamente a la cámara de mezclado. La corriente de alimentación de polvo puede llevarse dentro del depósito y/o la cámara de mezclado ya sea mediante gravedad, presión gaseosa, succión a vacío, bomba de husillo y/o cualquier otro medio adecuado.

La velocidad de alimentación del adhesivo en polvo depende de la cantidad de adhesivo consumido, los sólidos que van a obtenerse para el adhesivo final, así como del tamaño de la cámara de mezclado. La cámara de mezclado funciona de la mejor manera a volúmenes de llenado preferiblemente entre aproximadamente el 10 y el 90%, más preferiblemente entre aproximadamente el 25 y el 75% y en particular entre aproximadamente el 40 y el 60%. La razón de las velocidades de alimentación del adhesivo en polvo y el agua depende mucho del tipo de materia prima, la cantidad de gas ocluido y las viscosidades alcanzadas, y oscila preferiblemente desde aproximadamente 0,005 hasta 4, más preferiblemente desde aproximadamente 0,01 hasta 2,5 y en particular desde aproximadamente 0,02 hasta 2. A un contenido de sólidos del 50%, la velocidad de alimentación de polvo en promedio depende del volumen de la cámara de redispersión y velocidad de llenado, pero varía preferiblemente desde aproximadamente 0,01 kg/min hasta 500 kg/min, más preferiblemente desde aproximadamente 0,1 hasta 50 kg/min y en particular desde aproximadamente 0,5 hasta 25 kg/min.

La unidad de mezclado micro-discontinua es una mezcladora con algún grado de automatización, que redispersa menos material en ciclos más cortos en comparación con el procedimiento discontinuo. Funciona en al menos 3 etapas, que pueden ser consecutivas y/o en paralelo: en primer lugar carga las materias primas tales como el adhesivo en polvo, el agua y opcionalmente otros componentes en el plazo de preferiblemente aproximadamente 0,1 a 60 segundos, en particular entre aproximadamente 1 y 40 segundos. Las materias primas pueden añadirse o bien juntas y/o en

## ES 2 286 533 T3

secuencia. En segundo lugar, mezcla las adiciones fuertemente, permitiendo que el adhesivo en polvo se redispersa hasta el grado requerido, que puede ser volver al tamaño de partícula principal, o a agregados más pequeños. El tiempo para redispersar el adhesivo en polvo (tiempo de mezclado) es preferiblemente de desde aproximadamente 0,01 hasta 500 segundos, más preferiblemente de desde aproximadamente 0,1 hasta 250 segundos y en particular de desde aproximadamente 1 hasta 150 segundos. Puede ser uno o más agitadores de uno o varios tipos. Una lista no exclusiva incluye paletas, discos disolventes, sistemas de rotor-estator tales como discos disolventes giratorios con varillas de acero, o cualquier versión modificada. La velocidad de mezclado oscila preferiblemente desde aproximadamente 10 rpm hasta 20.000 rpm, más preferiblemente desde aproximadamente 100 hasta 10.000 rpm y depende mucho del sistema agitador con el que está equipada la unidad. Opcionalmente, tras lograr la redispersión, puede mezclarse además para ocluir más aire. Este espacio de tiempo es variable y puede aumentar hasta 15 minutos o más y depende mucho de las necesidades del usuario. En tercer lugar, el adhesivo a base de agua obtenido se descarga y transporta directamente a la máquina de aplicación. Sin embargo, en muchos casos se lleva preferiblemente dentro de un tanque de almacenamiento, desde el cual la máquina de aplicación puede alimentarse directamente. El tanque de almacenamiento puede estar a presión ambiente o elevada de hasta aproximadamente 10 bar, preferiblemente hasta aproximadamente 3 bar, para permitir un buen control de la salida de adhesivo a la unidad de aplicación.

Una realización preferida es una unidad de mezclado con un disco disolvente giratorio con varillas de acero, que funciona a una velocidad de aproximadamente 100 a 2000 rpm, que requiere tiempos de redispersión típicos de aproximadamente 2 a 200 s. Otra realización preferida es una unidad de mezclado equipada con un disco disolvente y dos paletas, que funciona a una velocidad de aproximadamente 200 a 5000 rpm, que requiere tiempos de redispersión típicos de aproximadamente 5 a 400 segundos. En ambos casos puede extenderse el mezclado además, por ejemplo, con fines de ocluir aire, hasta un total de 1000 segundos o más. El tiempo de ciclo de este procedimiento micro-discontinuo es de manera preferible aproximadamente de 2 a 500 segundos.

Como alternativa, el adhesivo en polvo puede redispersarse continuamente. Esto puede lograrse con la misma unidad de mezclado igual que para el procedimiento micro-discontinuo, pero con alimentación continua de materias primas y descarga permanente del adhesivo a base de agua obtenido. En este caso, ajustando las entradas y salidas con respecto al volumen de la cámara de mezclado puede variar el tiempo de mezclado. Por tanto, con un volumen dado de la cámara de mezclado, se aumenta el tiempo de mezclado disminuyendo las velocidades de flujo de entrada y salida. Otra posibilidad para redispersar el adhesivo en polvo continuamente es usar una cámara de mezclado de tipo tubular tal como amasadoras de husillo y sus variantes, que es adecuada para viscosidades superiores, tales como desde aproximadamente 1000 hasta 250.000 mPas, preferiblemente desde aproximadamente 5000 hasta 100.000 mPas, y/o mezcladoras tubulares estáticas que son más adecuadas para aproximadamente de 20 a 3000 mPas.

El volumen de la cámara de mezclado, independientemente de si se ha diseñado para un procedimiento micro-discontinuo o continuo, puede ser de hasta 200 litros o superior y depende principalmente de la cantidad de adhesivo usado por unidad de tiempo. Sin embargo, el tamaño preferido es de desde aproximadamente 0,001 hasta 200 litros, y preferiblemente de desde aproximadamente 0,01 hasta 100 litros, lo más preferiblemente de desde aproximadamente 0,05 hasta 50 litros, y en particular de desde aproximadamente 0,1 hasta 25 litros. En particular se prefieren volúmenes inferiores para aplicaciones de alto valor y bajo volumen tales como aplicaciones médicas y/o electrónicas. La cámara de mezclado puede abrirse o preferiblemente cerrarse para evitar la contaminación así como la formación de polvo. Si los reglamentos requieren agua limpia para fabricar adhesivos, puede filtrarse el agua antes de su uso con el fin de conseguir los productos que cumplen con reglamentos tales como FDA, BFR y/o DTV.

La temperatura de funcionamiento varía preferiblemente desde aproximadamente 0°C hasta 150°C o superior, pero más preferiblemente es temperatura ambiente, aproximadamente de 15 a 50°C, dependiendo de la temperatura del agua corriente. Sin embargo, en algunos casos resulta muy beneficioso usar temperaturas elevadas. Si la viscosidad del adhesivo redispersado a temperaturas ambiente es muy elevada, aproximadamente 100.000 mPas o superior, es normalmente mucho más baja a temperaturas elevadas tales como por encima de aproximadamente 60°C, más habitualmente a aproximadamente de 80 a 100°C. De forma opcional, puede estar presurizado y/o controlarse la temperatura. A tales temperaturas, la redispersión así como el transporte de adhesivos muy viscosos es más fácil. Tras la aplicación sobre un sustrato, se enfriará, proporcionando así la viscosidad requerida. Otra razón para trabajar a temperaturas elevadas es cocer almidón nativo y/o modificado al mismo tiempo que se redispersa. Como alternativa, el almidón puede cocerse antes que el equipo del almidón/agua, tal como un reactor de cocción, puede unirse. Cuando se usan temperaturas tan altas, puede usarse vapor en vez de agua. Sin embargo, cuando la temperatura de trabajo es la ambiente, se usa preferiblemente agua corriente. Puesto que el adhesivo preparado puede calentarse considerablemente con la redispersión debido a las elevadas fuerzas de cizalladura que se aplican, el recipiente de mezclado puede enfriarse para evitar calentamiento excesivo del adhesivo recién preparado.

Es importante que se aplique suficiente energía para garantizar un mezclado y redispersión rápidos y eficaces. Si la energía es demasiado baja, se produce una redispersión insuficiente, se forman grumos y son difíciles de romper o simplemente requiere demasiado tiempo, haciendo el proceso ineficaz. Se puede calcular una medida de cuanta energía se aplica cuando se usa una mezcladora giratoria como la razón de la energía de mezclado con respecto al volumen de la cámara de mezclado a 600 rpm, volumen de llenado del 50% y una viscosidad Brookfield (23°C/20 RPM) tras el mezclado de 2500 mPas. Preferiblemente oscila desde aproximadamente 0,05 hasta 20 amperio/litro, más preferiblemente desde aproximadamente 0,10 hasta 10 amperio/litro y en particular desde aproximadamente 0,15 hasta 5 amperio/litro.

## ES 2 286 533 T3

Con el fin de conseguir el fuerte mezclado requerido en las cámaras de mezclado con mezcladoras giratorias, la razón del diámetro de al menos una paleta de mezcladora con respecto al diámetro de la cámara de mezclado es preferiblemente de desde aproximadamente 0,50 hasta 0,99, más preferiblemente de desde aproximadamente 0,60 hasta 0,98, lo más preferiblemente de desde aproximadamente 0,70 hasta 0,97 y en particular de desde aproximadamente 0,80 hasta 0,95.

El recipiente de mezclado puede vaciarse desde la redispersión mediante bombeo, gravedad o gas comprimido, si la viscosidad es lo suficientemente baja. A viscosidades más elevadas, superiores a aproximadamente 5000 mPas, se prefiere extraer por bombeo el adhesivo redispersado mediante una bomba que puede manipular materiales de viscosidad más elevada, tales como mono-bombas, bombas de pistón o bombas de engranaje. Puede ser o bien continuo o bien al final de un ciclo de redispersado.

Además de las entradas para el adhesivo en polvo y el agua, también pueden realizarse otras adiciones. Pueden alimentarse en la unidad de redispersión junto con el adhesivo en polvo y/o antes o después, tal como antes de que empiece el mezclado, durante o tras el procedimiento de mezclado. Como alternativa, también pueden añadirse a la línea de salida, el tanque de almacenamiento o a la línea que va a la unidad de aplicación. Se prefiere la adición dentro de la unidad de redispersión para garantizar un mezclado y una distribución apropiados. Estos aditivos adicionales pueden ser sólidos, líquidos y/o gaseosos y pueden realizarse adiciones múltiples en paralelo y/o en secuencia. Pueden añadirse a través de una línea de alimentación convencional, que es normalmente para sólidos y líquidos, pulverizarse sobre la mezcla que va a redispersarse, tales como desespumantes, o puede añadirse también a la mezcla a través de una entrada de alimentación inferior o lateral para, por ejemplo, gases tales como aire para airear la redispersión.

Las líneas para alimentar los materiales están equipadas con caudalímetros para dosificar el agua, polvo y otros aditivos adicionales opcionales de forma precisa. Como alternativa, la cámara de mezclado puede estar sobre células de carga para medir las materias primas gravimétricamente. De forma opcional, también pueden combinarse los métodos volumétricos y gravimétricos.

Idealmente, la unidad de redispersión está equipada con una unidad de control computarizada, con la que uno puede ajustar fácilmente los parámetros de entrada tales como cantidades de polvo y agua añadidas, velocidad y tiempo de mezclado y, presión y temperatura si se necesita. De forma opcional, instrumentos en línea o fuera de línea tales como NIR, clasificadores por tamaño de partícula, cualquier dispositivo de medición de viscosidad u otros instrumentos de control pueden unirse a la unidad de control para ajustar los parámetros de la redispersión, tales como viscosidad, distribución del tamaño de partícula, sólidos y/o densidad.

Los adhesivos en polvo naturales y sintéticos forman con la redispersión en agua una dispersión molecular (disolución verdadera), dispersión coloidal (diámetros de partícula de aproximadamente 1 a 100 nm) o una dispersión con tamaños de partícula de aproximadamente 100 nm a 10  $\mu\text{m}$  o superiores. Sin embargo, la redispersión formada es estable durante al menos 2 horas y no se asienta durante intervalo de tiempo. El tamaño de partícula de la redispersión puede ser tan bajo como el de la materia prima antes del secado, pero también puede comprender partículas más grandes, por ejemplo aglomerados. Variando las condiciones de redispersión, por ejemplo el tipo de agitador usado y la fuerza de cizalladura aplicada durante un tiempo dado, puede optimizarse el tamaño de partícula de la redispersión según las necesidades de la aplicación.

Tales adhesivos en polvo redispersables en agua pueden ser productos naturales o sintéticos. Los adhesivos en polvo sintéticos pueden ser polímeros en disolución secos tales como poli(alcohol vinílico), poli(alcohol vinílico) funcionalizado, polivinilpirrolidona y/o poliacrilatos. También pueden ser polímeros secos preparados por polimerización en suspensión, emulsión y/o microemulsión o polímeros en masa emulsionados. Pueden ser un único tipo de producto o una mezcla de varios productos, que incluyen uno o varios polímeros en emulsión combinados con uno o varios polímeros en disolución sintéticos y/o polímeros naturales. Los homo y/o copolímeros pueden prepararse, pero no exclusivamente, a partir de, por ejemplo ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos  $C_1$  a  $C_{20}$  tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo y versatatos de vinilo con hasta 12 átomos de carbono, tales como VeoVa 9, VeoVa 10 y VeoVa 11, etileno, cloruro de vinilo, ésteres de ácido acrílico o metacrílico de  $C_1$  a  $C_{20}$ , tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de hidroxietilo, derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ésteres del ácido itacónico de  $C_1$  a  $C_{20}$ , fumarato de diisopropilo, ésteres dimetílicos, metil-t-butílicos, di-n-butílicos, di-t-butílicos y dietílicos de ácido maleico y ácido fumárico, anhídrido maleico, estireno y derivados de estireno así como butadieno. Los monómeros preferidos son acetato de vinilo, etileno, versatatos de vinilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y combinaciones de los mismos.

El polímero también puede contener monómeros funcionales desde aproximadamente el 0,01 hasta el 20%, preferiblemente desde aproximadamente 0,05 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de monómeros. Ejemplos no limitativos incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, así como sus derivados mono sustituidos, sulfonato de vinilo, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico y sus sales, N-[3-(dimetilamino)-propil]-metacrilamida (DMAPMA), N-[3-(dimetilamino)-etil]-metacrilamida, cloruro de N-[3-(dimetilamonio)-propil]-metacrilamida, cloruro de N,N-[3-(cloro-2-hidroxipropil)-3-dimetilamonio-propil]-metacrilamida, aminopropil vinil éter, dimetilaminopropil vinil éter, N-vinil-formamida, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-caprolactama, N-álquil-(met)acrilamidas tales como t-octil-acrilamida, acrilatos de cianoetilo, diacetonaacrilamida, metacrilato de N-vinil-acetamida glicidilo, alil glicidil éter, acrilamida,

metacrilamida, acrilonitrilo, N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metilolcarbamato de alilo, así como alquil éteres tales como isobutoxi éter, y ésteres de N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metilolcarbamato de alilo, monómeros que contienen Si tales como vinil-trialcoxi silano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrialcoxi silano, mientras que el grupo alcoxilo puede ser por ejemplo metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, etoxietileno, metoxipropilenglicol éter o etoxipropilenglicol éter, comonómeros polietilénicamente insaturados tales como adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, ftalato de dialilo, divinilbenceno. Los monómeros funcionales preferidos son metacrilato de glicidilo, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida y viniltriethoxi silano.

Los polímeros preferidos preparados son homopolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de etileno y vinilo con contenidos de etileno de preferiblemente aproximadamente el 1 al 60%, más preferiblemente entre aproximadamente el 5 y el 25%, y/o acrilatos. Pueden estabilizarse las partículas mediante poli(alcohol vinílico) total o parcialmente hidrolizado con un grado de hidrólisis de preferiblemente aproximadamente 70 a 100, más preferiblemente entre aproximadamente 80 y 98 y sus derivados, polivinilpirrolidona con pesos moleculares de preferiblemente aproximadamente 2000 y 400.000, sistemas de estabilización catiónicos o aniónicos obtenidos a partir de monómeros tales como polímeros solubles en agua obtenidos de poli(ácido (met)acrílico), poli(ácido vinilsulfónico) así como sistemas estabilizantes tales como los descritos, por ejemplo en el documento EP-A 1098916, el documento EP-A 1109838, sulfonatos de melaminformaldehído, sulfonatos de naftalinformaldehído, copolímeros de ácido estirenmaleico y ácido viniletermaleico, polisacáridos solubles en agua fría tales como celulosa, almidón (amilosa y amilopectina), guar, dextrinas, que pueden, pero no deben modificarse mediante, por ejemplo, carboximetilo, carboxietilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo, etilo, propilo y/o grupos alquilo de cadena larga, alginatos, péptidos y/o proteínas tales como gelatina, caseína y/o proteínas de soja. Se prefieren poli(alcohol vinílico) total o parcialmente hidrolizado, dextrinas y/o hidroxialquilcelulosa.

Los adhesivos en polvo naturales pueden ser polisacáridos modificados o no modificados tales como celulosa, almidón (amilosa y amilopectina), guar, dextrinas, que pueden, pero no deben modificarse, mediante por ejemplo carboximetilo, carboxietilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo, etilo, propilo, o grupos alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, alquil C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> succinimidas, alginatos, péptidos y/o proteínas tales como gelatina, caseína y/o proteínas de soja. Se prefieren éteres de almidón, hidroxietil y/o carboximetilcelulosa, dextrinas, gelatina y/o caseína.

Los productos naturales y sintéticos se secan para obtener adhesivos en polvo redispersables en agua. Ejemplos no limitativos del secado de productos son secado por pulverización, enfriamiento por pulverización y liofilización, secado en tambor, secado en lecho fluidizado, secado por flash, granulación por pulverización, aglomeración por pulverización o a través de floculación del producto seguida de filtración y secado posterior.

Pueden añadirse otros componentes al adhesivo o bien como un único aditivo o bien como una combinación de diversos componentes. Pueden estar en estado o bien líquido o bien sólido y pueden, pero no deben, ser solubles en agua. Ejemplos no limitativos incluyen tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros o mezclas de los mismos. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de hidroxilalcanoles, disulfonatos de alquilo y alquilarilo, ácidos grasos sulfonatados, sulfatos y fosfatos de alcanoles y alquilfenoles polietoxilados, y ésteres del ácido sulfosuccínico. Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, sales alquílicas de amonio cuaternario, y sales alquílicas de fosfonio cuaternario. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen los productos de adición de 5 a 50 moles de óxido de etileno como producto de adición de alcanoles de cadena lineal y cadena ramificada que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, alquilfenoles, ácidos grasos superiores, aminas de ácidos grasos superiores, aminas alquílicas superiores primarias o secundarias, y copolímeros de bloque de óxido de propileno con óxido de etileno, y mezclas de los mismos. Cuando se usa, el agente tensioactivo se añadirá preferiblemente en cantidades de hasta aproximadamente el 20% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,05 hasta el 10% en peso, y en particular en desde aproximadamente el 0,2 al 5% en peso del adhesivo a base de agua. Además, otros componentes pueden ser agentes humectantes, promotores de la adhesión, generadores de espuma, desespumantes, modificadores de reología, plastificantes, agentes de coalescencia, colorantes, pigmentos, fragancias, agentes de adhesividad, ceras, indicadores de UV, humectantes, ajustadores de pH y/o tampones, endurecedores tales como sales de metales ácidos tales como AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, agentes reticulantes tales como poliisocianatos, ácido bórico y/o sus sales y resinas de urea-formaldehído y resinas fenólicas de formaldehído, cargas y agentes antiaglomerantes tales como carbonatos, arcillas, silicatos, sílice hidrófoba e hidrófila, ácido silícico precipitado o pirogénico, microsílice, caolín, talco, hidrosilicato de magnesio, esparto ligero, polisacáridos tales como almidones, mica, harinas de cáscara de frutos secos, y harina de madera. Las cargas preferidas son carbonatos de calcio, arcillas y sílice. Mientras que el uso de biocidas y otros tipos de conservantes pueden evitarse debido al estado pulverulento de la formulación de adhesivo, tales aditivos pueden añadirse si se desea, por ejemplo, para prolongar la vida útil de almacenamiento tras la redispersión. Los conservantes para su uso en el presente documento incluyen los usados de forma convencional en adhesivos acuosos tales como benzoatos, amidas y fluoruros tales como fluoruro de sodio. También se incluyen los ésteres del ácido hidroxibenzoico tales como éster metílico del ácido p-hidroxibenzoico o éster butílico del ácido p-hidroxibenzoico. Si se incluye un conservante, se añade preferiblemente en cantidades desde aproximadamente el 0,05% hasta el 0,2% en peso. También pueden añadirse otros componentes usados comúnmente en la técnica. Pueden añadirse al adhesivo en polvo o bien antes, durante o bien tras la etapa de secado, o justo antes, durante, o tras la redispersión del adhesivo en polvo. El modo preferido es para aditivos líquidos o bien antes de la etapa de transformación del adhesivo a polvo, o bien en la unidad de mezclado durante la formación del adhesivo a base de agua. El modo preferido para aditivos sólidos es o bien la adición al adhesivo en polvo o bien durante el procedimiento de mezclado como una alimentación adicional. Las cantidades totales de tales aditivos oscilan preferiblemente desde aproximadamente 0 hasta 500 partes por 100 partes de componente de adhesivo polimérico orgánico.

## ES 2 286 533 T3

Cantidades más preferidas son desde aproximadamente 0 a 200 partes, y en particular desde aproximadamente 1 a 100 partes por 100 partes de componente de adhesivo polimérico orgánico.

Si se desea, el adhesivo a base de agua puede aplicarse en estado espumado, independientemente de si está a base de productos naturales, polímeros en disolución sintética, productos de polimerización que forman partículas y/o mezclas de los mismos. La composición de adhesivo de la invención puede espumarse mediante o bien la introducción de forma activa de un gas o bien una mezcla de gases en el adhesivo por medios conocidos en la técnica tales como, pero no limitados a, medios químicos y/o mecánicos, tales como agitación mecánica o agitación que incorpora un gas o una mezcla de gases durante la etapa de redispersión en el adhesivo. El gas preferido es nitrógeno y la mezcla de gases preferida es aire. El método preferido de adición es durante la fase de mezclado. El adhesivo a base de agua puede o puede no contener un agente aireante y/o de estabilización de aire para estabilizar el gas ocluido. Tal agente aireante puede añadirse al adhesivo en polvo o bien antes, durante, o bien tras la etapa de secado. Como alternativa, puede añadirse al agua usada para la redispersión o bien directamente durante o bien tras la etapa de redispersión. También es posible que otro compuesto presente en el adhesivo, tal como un polímero en disolución, facilite la incorporación de aire y la estabilización. La densidad de tales adhesivos espumados oscila preferiblemente desde aproximadamente 1,200 hasta 0,010 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente desde aproximadamente 1,150 hasta 0,10 g/cm<sup>3</sup>, lo más preferiblemente desde aproximadamente 1,10 hasta 0,40 g/cm<sup>3</sup>, y en particular desde aproximadamente 1,05 hasta 0,50 g/cm<sup>3</sup>.

El contenido de sólidos de adhesivos a base de agua basados en el procedimiento de la invención se expresa mejor mediante la cantidad de sustancias no volátiles o sólidos con respecto a la cantidad total de partes volátiles o líquidas y no volátiles o sólidas, independientemente de la cantidad de aire incorporado en el sistema. Varía preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 hasta el 80% de sólidos basándose en la cantidad total de adhesivo en polvo y agua, más preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta el 70%, en particular desde aproximadamente el 2 hasta el 60%. Depende principalmente de las características de la disolución en agua de los polímeros particulares. Habitualmente, se aplican éteres de celulosa no iónicos de alto peso molecular más habitualmente a sólidos inferiores de desde aproximadamente el 0,5% hasta el 10%, almidones y caseína habitualmente desde aproximadamente el 30 hasta el 60%, dextrinas habitualmente desde aproximadamente el 20 hasta el 80%, más habitualmente desde aproximadamente el 25 hasta el 75%, y polímeros en disolución sintéticos no iónicos tales como poli(alcohol vinílico) desde aproximadamente el 5% hasta el 30%. Sin embargo, los polímeros sintéticos a base de polimerización en emulsión pueden redispersarse desde aproximadamente el 30% hasta el 75%, dependiendo de su composición específica.

La viscosidad de la dispersión a base de agua depende del tipo de adhesivo en polvo, la cantidad de agua y espuma incorporadas, pero también del tamaño de partícula del adhesivo en polvo redispersado, que está influenciado por la cantidad de esfuerzo de cizalla aplicado al sistema con el mezclado. Además, la temperatura del adhesivo tiene también influencia sobre la viscosidad. Optimizando los diversos parámetros de forma individual para cada aplicación individual, pueden obtenerse las viscosidades de producto requeridas, que son esenciales para aplicar el adhesivo a base de agua. Las viscosidades pueden por ejemplo, expresarse como viscosidad Brookfield medida a 23°C y a 20 rpm y preferiblemente oscila desde aproximadamente 10 hasta 250.000 mPas, más preferiblemente desde aproximadamente 100 hasta 100.000 mPas, lo más preferiblemente desde aproximadamente 250 hasta 50.000 mPas y en particular desde aproximadamente 500 hasta 10.000 mPas.

Los adhesivos en polvo redispersados tienen preferiblemente niveles bajos de compuestos orgánicos volátiles (COV), siendo así respetuosos con el medio ambiente. Los COV tienen un punto de ebullición a presión ambiente de 250°C, por tanto la mayoría de plastificantes, desespumantes, así como monómeros residuales de los polímeros sintéticos contribuyen a ello. En una realización preferida, los niveles de COV son inferiores a 1000 ppm, preferiblemente inferiores a 500 ppm, lo más preferiblemente inferiores a 250 ppm y en particular inferiores a 100 ppm.

Las formulaciones de adhesivo en polvo redispersado de la invención pueden usarse para unir un sustrato a un segundo sustrato similar o diferente. Se prefieren sustratos porosos que incluyen papel y madera. Tal como se usa en el presente documento "papel" quiere decir productos tanto de papel como de cartón, láminas tanto de una como múltiples capas (por ejemplo, laminados de papel, tableros corrugados, fibras sólidas) realizadas sin limitación, de papel kraft, papel realizado de fibras recicladas y similares. El término "madera" trata de incluir materiales compuestos de madera y tableros de partículas y englobar cartón gris, tablero de partículas, tablero de fibras de densidad media, tablero de fibras de densidad alta, tablero con fibras trenzadas orientadas, tablero de aglomerado, madera dura, madera laminada, madera laminada con núcleo de chapa, tablero de paja impregnado con isocianato o sustancias fenólicas, y materiales compuestos de madera realizados de fibra de madera y polímeros, tales como polietileno reciclado.

Los sustratos pueden unirse mediante un procedimiento en el que se aplica la composición de adhesivo a al menos un primer sustrato, se pone un segundo sustrato en contacto con la composición de adhesivo aplicada al primer sustrato, y el adhesivo aplicado se somete a condiciones que permiten que la composición de adhesivo forme una unión endurecida, incluyendo tales condiciones aire, calor y/o presión.

Los adhesivos a base de agua formados por el procedimiento de la invención pueden aplicarse de una manera convencional en un número mayor de aplicaciones, tales como las que requieren una velocidad de unión aumentada, y usarse en aplicaciones de transformación de papel, en particular en el bobinado sobre mandriles y tubos, fabricación de camisas, laminación de tableros sólidos y litográficos, materiales con estructura de panal, asas de bolsas, bolsas y sacos, sobres, recubrimiento de cantos, fabricación de archivos y encuadernación de libros, tales como encolado en el lomo, capas de impregnación y colocación de la cubierta, sellos y recubrimientos que pueden impregnarse de nuevo,

## ES 2 286 533 T3

aplicaciones de envasado, en particular como tratamiento de protección por tamizado, latas de materiales compuestos y etiquetado, etiquetado de botellas, pañuelos y toallas, pliegues encolados, cartón doblado, corrugar, aplicaciones para tabaco, en particular emboquillado, unión del lateral, realización del filtro y envasado y en aplicaciones médicas y electrónicas.

5 Procedimientos de mezclado: Mientras que en los laboratorios de investigación y desarrollo se prefieren con frecuencia los procedimientos discontinuos, en la industria se prefieren los procedimientos micro-discontinuos o continuos. Se descubrió que para fines de desarrollo, existe una buena correlación entre procedimientos discontinuos de laboratorios y el procedimiento microdiscontinuo, que se describen ambos a continuación. El tiempo de redispersión  
10 de 10 minutos usado en el laboratorio usando un disco disolvente con un diámetro de 90 mm y 4 orificios cortados en el disco principal se correlacionó bien con el tiempo de redispersión de 2 minutos usado en la industria a la misma velocidad de agitación, usando dos agitadores de paleta y un disolvente con una razón del diámetro de las paletas de mezcladora con respecto al diámetro de la cámara de mezclado de 0,70 y una razón de la energía de mezclado con respecto al volumen de la cámara de mezclado a 600 rpm, volumen de llenado de 50% y una viscosidad Brookfield  
15 (23°C/ 20 RPM) tras el mezclado de 2500 mPas de 0,19 amperio/litro.

Este procedimiento conduce a una manera sencilla y eficaz económicamente para fabricar de forma permanente adhesivo reciente, que puede, pero no debe, consumirse inmediatamente, sin la necesidad de tener depósitos de almacenamiento grandes llenos con adhesivos, que pueden deteriorarse con el tiempo. Variando la razón de agua/ adhesivo,  
20 pueden obtenerse los adhesivos a base de agua con sólidos y viscosidades diferentes y por tanto propiedades diferentes a partir de la misma materia prima. Puesto que se descubrió que un gas o una mezcla de gases, preferiblemente aire, puede incorporarse fácilmente durante la fase de mezclado sin tener la necesidad de líneas de gases caras, puede realizarse una variedad incluso mayor de productos eligiendo las razones de los tres componentes, adhesivo en polvo, agua y aire de una manera que el producto obtenido cumpla con las necesidades requeridas por la aplicación. Esto  
25 puede conducir a calidades de adhesivo más eficaces, en las que menos adhesivo aplicado (calculado con respecto a los sólidos) proporciona la misma resistencia de unión que el control.

Las condiciones de mezclado, tales como energía aplicada durante el mezclado, influencia adicionalmente las propiedades finales del adhesivo a base de agua generado, y a pesar de las fuerzas de cizalla elevadas aplicadas, las partículas de polvo no se redispersan necesariamente de forma inmediata hasta el tamaño de partícula del material  
30 antes del secado. Por tanto, uno puede variar el tamaño de partícula según los requisitos de la aplicación, lo que supone un beneficio en muchas aplicaciones tales como transformación de papel, puesto que las partículas más gruesas reducen la penetración del adhesivo, haciéndolo más eficaz. Por tanto, uno puede realizar *in situ* a partir de sólo una materia prima adquirida (adhesivo en polvo), muchas calidades de adhesivo diferentes con diferentes sólidos,  
35 viscosidades, densidades y tamaños de partícula para satisfacer la mayoría, si no todas, las necesidades de los clientes para los adhesivos a base de agua. Esto reduce la complejidad de la cadena de suministro significativamente, puesto que tienen que pedirse y almacenarse menos calidades de adhesivo. Además, el hecho de que los adhesivos en polvo pueden redispersarse también hasta adhesivos a base de agua que tienen más sólidos que sus homólogos líquidos tradicionales, lo que proporciona la posibilidad de usar menos adhesivo sobre el sustrato. Esto conduce a una velocidad  
40 de endurecimiento aumentada, permitiendo que las máquinas avancen más rápido. Usando el procedimiento de la invención, en muchas aplicaciones de papel y de transformación de papel, el peso de recubrimiento del sustrato puede reducirse además en un 15% o superior sin perder las prestaciones en el producto producido. Por tanto, pueden usarse los sustratos más ligeros sin comprometer las prestaciones del producto. Esto conduce a un coste de sustratos inferior. Puesto que los polvos son estables al congelado-descongelado y experimentan menos ataque bacteriano, el adhesivo  
45 en polvo puede estar libre de biocidas, y tener todavía una vida útil en almacenamiento larga, por ejemplo, 6 meses o superior. Cuando tiene también niveles de COV bajos, se obtienen productos respetuosos con el medio ambiente, que están por delante del reglamento.

Esta invención puede ilustrarse mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

50 Ejemplo 1

### *Comparaciones de las velocidades de endurecimiento*

55 Se redispersaron los adhesivos en polvo redispersables en agua en el laboratorio usando un procedimiento discontinuo. Se pesaron las cantidades correctas de agua y polvo en diferentes recipientes. Se agitó el agua en la mezcladora usando el disco disolvente de 90 mm a la velocidad requerida, pero tan baja como para no permitir que el agua saliese del recipiente. Se vertió el polvo dentro tan rápido como fue posible y entonces se aumentó la velocidad de la unidad hasta el nivel deseado. Se dejó el material mezclándose durante 10 minutos.

60 Se unieron dos trozos de cartón cada uno con un peso de 275 +/- 3 g/m<sup>2</sup> a temperatura controlada de 23°C a tiempo cero usando una cantidad controlada de adhesivo (aplicada usando una barra K calibrada). Los sustratos se separan lentamente. El tiempo entre el principio de la ruptura de las fibras y el fallo completo del sustrato se da como la velocidad de endurecimiento. Para aplicaciones industriales es beneficioso tener una velocidad de endurecimiento  
65 rápida, lo que permite una velocidad de máquina más rápida y una eficacia de máquina mejorada.

# ES 2 286 533 T3

TABLA 1

*Velocidad de endurecimiento de los adhesivos en polvo redispersados en diferentes sólidos, en comparación con los controles*

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tipo de adhesivo	Tipo de ejemplo	Papel [g/m <sup>2</sup> ]	Sólidos [%]	Espesor del recubrimiento húmedo (μm)	Velocidad de endurecimiento [s]
Polvo A <sup>a)</sup>	Adhesivo en polvo sintético de la invención	80	57 (2800 mPas)	36	14
		80	47 (550 mPas)	36	19
		80	39 (118 mPas)	36	26
Polvo B <sup>b)</sup>	Mezcla de adhesivo en polvo natural y sintético de la invención	80	46 (3430 mPas)	36	16
		80	41 (700 mPas)	36	15
Super-lok 421 <sup>c)</sup>	Comparación de adhesivo líquido sintético	80	47 (2660 mPas)	36	11
Super-lok 7205 <sup>d)</sup>	Comparación de adhesivo líquido sintético	80	39 (2900 mPas)	36	13

a) El polvo A es un adhesivo en polvo sintético, a base de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) estabilizado con poli(alcohol vinílico), polimerizado en emulsión, que se secó por pulverización. El contenido de etileno es el 10%, el contenido de ceniza es inferior al 1,5%, la temperatura de formación de la película mínima (MFFT) es +3°C. El producto está libre de plastificantes, es estable al congelado-descongelado, tiene un tiempo de almacenamiento de más de 12 meses, un nivel de COV de 150 ppm y el nivel de biocida es bajo.

b) El polvo B es una mezcla de un adhesivo en polvo sintético, a base de un homopolímero de acetato de vinilo estabilizado con poli(alcohol vinílico), polimerizado en emulsión, no plastificado, que se secó por pulverización, y un polisacárido (dextrina). El contenido de ceniza es inferior al 1% y la temperatura de formación de la película (MFFT) es +18°C. El producto está libre de plastificantes, es estable al congelado-descongelado, tiene un tiempo de almacenamiento de más de 12 meses, un nivel de COV de 200 ppm y está libre de biocidas.

c) Super-lok 421 está disponible comercialmente de National Starch & Chemical. Es un adhesivo de poli(acetato de vinilo) a base de agua plastificado usado normalmente en aplicaciones de transformación de papel y bobinado sobre mandriles.

d) Super-lok 7205 está disponible comercialmente de National Starch & Chemical. Es un adhesivo de poli(acetato de vinilo) a base de agua no plastificado usado normalmente en aplicaciones de bobinado sobre mandriles.

## ES 2 286 533 T3

### Ejemplo 2

#### *Influencia de las condiciones de redispersión sobre la viscosidad, densidad y velocidad de endurecimiento*

5 Se usó el procedimiento discontinuo de laboratorio descrito anteriormente, usando el procedimiento de mezclado del ejemplo 1. Se midieron las viscosidades inmediatamente después de la redispersión en un viscosímetro Brookfield. Se proporcionan las condiciones de medición (husillo/velocidad/temperatura) en la tabla a continuación. Se midió la densidad en una cubeta de densidad convencional para 100 cm<sup>3</sup> de material. La cubeta vacía y la tapa se pesan y se tara la balanza. Se llena la cubeta y se coloca la tapa en la parte superior. La tapa tiene un pequeño orificio en el centro (esto permite retirar cualquier material en exceso y también usarse como una indicación de lo llena que está la cubeta). Se  
10 limpió cualquier material en exceso y volvieron a pesarse la cubeta, tapa y contenidos. Se proporcionan los resultados en g/cm<sup>3</sup>. Se mide la velocidad de endurecimiento tal como se describió en el ejemplo 1.

15 TABLA 2

*Producto A, un copolímero de etileno-acetato de vinilo <sup>e)</sup> polimerizado en emulsión*

Sólidos (%)	Velocidad del agitador (rpm)	Viscosidad (mPas)	Condiciones de velocidad (husillo/rpm/T°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Velocidad de endurecimiento (s)
45	500	370	2/20/23	1,021	21
	1000	259	2/20/23	0,983	22
	1500	647	2/20/23	0,614	24
50	500	610	3/20/23	0,671	16
	1000	1180	3/20/23	0,579	15
	1500	1270	3/20/23	0,568	16
55	500	1680	3/20/23	0,723	16
	1000	1880	3/20/23	0,696	17
60	500	4410	4/20/23	0,776	13
	1000	3280	3/20/23	0,833	14
65	500	9580	5/20/23	0,944	9
e) Para la descripción del producto véase la tabla 1.					

50 TABLA 3

*Producto C, un copolímero de etileno-acetato de vinilo <sup>f)</sup> polimerizado en emulsión*

Sólidos (%)	Velocidad del agitador (rpm)	Viscosidad (mPas)	Condiciones de velocidad (husillo/rpm/T°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Velocidad de endurecimiento (s)
45	500	972	2/20/21	0,89	21
	1000	1590	3/20/25	0,67	22
	1500	1948	3/20/30	0,58	24

## ES 2 286 533 T3

	2000	1820	3/20/39	0,84	16
50	500	3040	3/20/21	0,89	17
	1000	3130	3/20/26	0,76	17
	1500	3030	3/20/32	0,74	17
	2000	1750	3/20/39	0,84	16
55	500	7580	4/20/25	0,92	14
	1000	6100	4/20/32	0,94	14
	1500	4720	4/20/41	0,92	14
	2000	4270	4/20/45	0,95	14
60	500	24400	6/20/29	1,01	11
	1000	21100	6/20/41	1,01	12
Comparaciones (Adhesivos líquidos sintéticos):					
National 233-3005 <small>g)</small>	N/A	180	1/20/23	1,07	20
National 132-234A <small>h)</small>	N/A	5400	4/20/23	1,08	17
<p>f) El polvo C es un adhesivo en polvo sintético, a base de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) estabilizado con poli(alcohol vinílico), polimerizado en emulsión, que se secó por pulverización. El contenido de etileno es el 10%, el contenido de ceniza es inferior al 1,5% y la temperatura de formación de la película mínima (MFFT) es +2°C. El producto está libre de plastificantes, es estable al congelado-descongelado, tiene un tiempo de almacenamiento de al menos 6 meses, un nivel de COV de 500 ppm y el nivel de biocida es bajo.</p> <p>g) National 233-3005 está disponible comercialmente de National Starch &amp; Chemical. Es un adhesivo de copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) a base de agua no plastificado usado normalmente en aplicaciones de unión del lateral de tabaco. La muestra específica era al 47,8% de sólidos.</p> <p>h) National 132-234A está disponible comercialmente de National Starch &amp; Chemical. Es un adhesivo de copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) a base de agua no plastificado usado normalmente en aplicaciones de emboquillado de tabaco. La muestra específica era al 45,1% de sólidos.</p>					

Los resultados indican claramente que el procesamiento de una única materia prima en diferentes condiciones de redispersión conduce a diversas viscosidades, densidades (indica la cantidad de aire introducido) y velocidades de endurecimiento. Por tanto, pueden ajustarse fácilmente según los requisitos de la aplicación.

### Ejemplo 3

*Adhesivos en polvo para el bobinado sobre mandriles de rollos de pañuelos (papel de cocina)*

#### Ejemplo 3a

*Adhesivo en polvo de EVA sobre cartón para mandriles de 215 g/m<sup>2</sup> sobre otro de 175 g/m<sup>2</sup>*

Se dispersó polvo A (para la descripción del producto véase la tabla 1) al 57% de sólidos, con una unidad de dispersión que funciona con un procedimiento microdiscontinuo, usando un conjunto de un disco disolvente y dos paletas, con una razón del diámetro de las paletas de mezcladora con respecto al diámetro de la cámara de mezclado de 0,70 y una razón de la energía de mezclado con respecto al volumen de la cámara de mezclado a 600 rpm, volumen de llenado de 50% y una viscosidad Brookfield (23°C/20 RPM) tras el mezclado de 2500 mPas de 0,19 amperio/litro.

## ES 2 286 533 T3

La velocidad de mezclado era de 600 rpm durante dos minutos conduciendo a una densidad final de  $0,81 \text{ g/cm}^3$  y una viscosidad de 2800 mPas (medida a 20 rpm y  $23^\circ\text{C}$ ), el adhesivo redispersado que llena un bobinador de mandril Perini hecho de un tanque de 40 litros, un rodillo en el baño con un raspador en su parte trasera para regular la película sobre el rodillo, y otro raspador a 20 cm del rodillo que elimina el exceso de adhesivo del cartón para mandriles de  $215 \text{ g/m}^2$  recubierto. El cartón para mandriles de  $215 \text{ g/m}^2$  se enrolló entonces sobre un segundo cartón para mandriles de  $175 \text{ g/m}^2$ , sobre un husillo metálico que forma un tubo de 50 mm de diámetro, que se cortó con longitud de 3500 mm y se introdujo en una máquina de bobinado Perini para enrollar 200 metros de pañuelos de papel de cocina de dos capas sobre ella a velocidad de 41 rollos/min. La velocidad de producción global fue de hasta 25 rollos/min (90 metros/min), siendo la velocidad normal de 14 a 23 (de 50 a 80 metros/min respectivamente).

La velocidad de endurecimiento fue de 23 s frente a 35 s de Super-lok 421 y la medición del consumo de adhesivo demostró un recubrimiento promedio de 9,0 gramos/mandril ( $=19 \text{ g/m}^2$ ), cuando el líquido convencional usa normalmente 17 gramos/mandril ( $=35 \text{ g/m}^2$ ). Se encontró que los mandriles eran el 6% más resistentes en la resistencia al choque horizontal que con Super-lok 421, un adhesivo líquido de poli(acetato de vinilo) comercial.

La unidad de dispersión estuvo funcionando durante un periodo de 11 semanas en un modo de parada y continuación alternas durante 24 horas al día y 5 días a la semana. El tiempo total de mezclado fue 660 minutos, que fue suficiente para producir suficiente adhesivo con una calidad constante para satisfacer la demanda.

### Ejemplo 3b

*Adhesivo en polvo de EVA sobre cartón para mandriles de  $175 \text{ g/m}^2$  sobre otro de  $215 \text{ g/m}^2$ )*

Se reprodujo el mismo experimento de redispersión con polvo A, tal como se describió en el ejemplo 3a, y se aplicó el adhesivo a base de agua obtenido sobre pesos de cartón para mandriles de  $215 \text{ g/m}^2 + 135 \text{ g/m}^2$ ,  $180 \text{ g/m}^2 + 180 \text{ g/m}^2$ , y finalmente con  $150 \text{ g/m}^2 + 150 \text{ g/m}^2$  y se aceleró hasta 48 rollos por minuto (130 m/min) sobre varias máquinas Perini y PCMC de amplio tamaño desde 1860 mm hasta 2700 mm. Las cargas de adhesivo en polvo redispersado húmedo oscilaban desde 2,5 hasta 2,8 gramos por metro lineal en comparación con desde 3,9 hasta 5,0 gramos de adhesivo líquido húmedo convencional. Incluso los mandriles de gramaje inferior mostraron el mismo comportamiento durante el procedimiento de bobinado de pañuelos y cortado de rollos. Esto demuestra las prestaciones técnicas mejoradas del adhesivo producido con el procedimiento de la invención, que puede conducir a ahorros de costes significativos en la producción de cartón para mandriles debido al consumo de adhesivo reducido así como el peso de cartón más ligero requerido.

### Ejemplo 3c

*Adhesivo en polvo de VA sobre cartón para mandriles de  $200 \text{ g/m}^2$  sobre otro de  $240 \text{ g/m}^2$*

Se dispersó el polvo B (para la descripción del producto véase la tabla 1) al 46% de sólidos, una viscosidad de 2500 mPas y una densidad de  $0,78 \text{ g/cm}^3$ , usando la misma unidad de dispersión que en el ejemplo 3a a una velocidad de mezclado de 600 rpm durante dos minutos, el adhesivo redispersado que llena un bobinador de mandril Perini hecho de un tanque de 40 litros, un rodillo en el baño con un raspador en su parte trasera para regular la película sobre el rodillo, y otro raspador a 20 cm del rodillo que elimina el exceso de adhesivo del cartón para mandriles de  $200 \text{ g/m}^2$  recubierto. El cartón para mandriles de  $200 \text{ g/m}^2$  se enrolló entonces sobre un segundo cartón para mandriles de  $240 \text{ g/m}^2$ , sobre un husillo metálico que forma un tubo de 50 mm de diámetro, que se cortó con longitud de 3500 mm y se introdujo en una máquina de bobinado Perini para enrollar 200 metros de troncos de papel de cocina de dos capas sobre ella a velocidad de hasta 35 rollos/min. La velocidad de producción global fue de hasta 42 rollos/min (110 metros/min), siendo la velocidad normal de 20 a 35 (de 50 a 80 metros/min respectivamente).

El consumo de adhesivo húmedo promedio fue de 7,0 gramos por mandril, mientras que el adhesivo de poli(acetato de vinilo) líquido de referencia al 37% de sólidos y una viscosidad de aproximadamente 5000 mPas requiere 11 gramos por mandril. El adhesivo obtenido usando el procedimiento de la invención tuvo un endurecimiento más rápido y los mandriles fueron más resistentes en comparación con los materiales de referencia.

### Ejemplo 4

*Adhesivos en polvo para construcción de estructuras de panal-red*

Se dispersó polvo A (para la descripción del producto véase la tabla 1) al 56% de sólidos, usando la misma unidad de dispersión que se describió en el ejemplo 3a, con una velocidad de mezclado a 1200 rpm durante dos minutos, dando como resultado un adhesivo con una viscosidad de 2000 mPas (a 20 rpm y  $23^\circ\text{C}$  y una densidad de  $0,83 \text{ g/cm}^3$ ), el adhesivo que llena una máquina casera para la construcción de redes, que porta dos baños de adhesivo redispersado. El sistema de recubrimiento fue discos metálicos fijados sobre un rodillo de acero inoxidable aplicando 26 líneas de adhesivo redispersado sobre una línea de papel de  $230 \text{ g/m}^2$ . Se formaron bloques de red de 190 láminas de papel unidas que representan 2,2 metros cúbicos. La velocidad de producción global fue de 37 metros/min, y se descubrió que la adhesión fue excelente (fallo de cohesión de papel en vez de fallo de cohesión o adhesión del adhesivo). Ésto fue una mejora ventajosa del 25% frente al adhesivo de almidón de referencia, dispersado al 26% de sólidos, que se preparó usando un procedimiento discontinuo convencional. Se observó que el material fabricado usando el

## ES 2 286 533 T3

procedimiento de la invención mostró una humedad reducida en los bloques del 10% tras 24 horas. Esto se atribuyó a las cantidades inferiores de adhesivo usadas en combinación con el contenido en agua inferior del adhesivo. Esta reducción de humedad significativa permite un cortado y envío de producto mucho más rápido al cliente.

### 5 Ejemplo 5

*Adhesivos en polvo para sacos industriales, aplicación de fondo*

Se dispersó polvo A (para la descripción del producto véase la tabla 1) al 55% de sólidos, usando la misma unidad de dispersión que se describió en el ejemplo 3a, con una velocidad de mezclado a 1200 rpm durante dos minutos, dando como resultado un adhesivo con una viscosidad de 2000 mPas (a 20 rpm y 23°C) y una densidad de 0,80 g/cm<sup>3</sup>. El adhesivo redispersado llenó directamente 6 depósitos de la cámara de pruebas (“doctor chambers”) que recubren un rodillo de caucho cada uno, sobre una máquina de formación de fondo Windmoller & Holscher 2379. Durante el funcionamiento, se aplicó el adhesivo redispersado sobre los fondos de los sacos, a velocidades de hasta 15 285 piezas por minuto. Se obtuvo buena adhesión proporcionando rupturas de fibras en el plazo de aproximadamente un minuto, permitiendo tiempos de secado inferiores a 24 horas. Sin embargo, el adhesivo de referencia, que es un producto a base de almidón al 26% de sólidos fabricado mediante un procedimiento discontinuo, requiere 15 o más minutos hasta que se observa la ruptura de fibras. Además, los tiempos de secado son 3 o más días. De nuevo, esto se atribuye al consumo de adhesivo global inferior en combinación con el contenido en agua reducido del propio adhesivo. 20

### Ejemplo 6

*Adhesivos en polvo para papel de boquillas de cigarrillos*

Se dispersó polvo C (para la descripción del producto véase la tabla 3), un adhesivo en polvo a base de un copolímero de etileno-acetato de vinilo polimerizado en emulsión al 52% de sólidos, usando la misma unidad de dispersión que se describió en el ejemplo 3a, con una velocidad de mezclado de 1500 rpm durante dos minutos. Se dejó desgaseificar la mezcla, dando como resultado un adhesivo con una viscosidad de 2280 mPas (a 20 rpm y 23°C) y una densidad de 1,07 g/cm<sup>3</sup>. Se cargó el adhesivo en baldes de plástico de 30 kg y se movió hasta la máquina para fabricar cigarrillos Mollins Mark 9-5. El funcionamiento duró 30 minutos, recubriendo el adhesivo un rodillo grabado en un baño, y después transfiriéndolo sobre el papel de boquillas, a una velocidad de hasta 3500 cigarrillos/minuto. Se realizó la comparación con un adhesivo para boquillas de borato convencional (Super-lok 10 al 50% de sólidos), consistiendo en “doblado, girado en espiral, salientes, no pegajoso, debilitamiento, decoloración, y degradación” con el tiempo, y se encontró que los cigarrillos del experimento tenían mejores prestaciones que los convencionales (véase tabla 4), particularmente con respecto al debilitamiento. No se ha observado nada de decoloración o degradación con el tiempo. Se ha llevado a cabo una prueba de sabor y olor no revelando ningún cambio en sabor o variación en el olor para los cigarrillos del experimento frente a los convencionales. Fue particularmente sorprendente, que el adhesivo sin borato fabricado mediante el procedimiento de la invención pudo competir con, e incluso superar el adhesivo comercial de borato. 40

TABLA 4

45 *Tipo y número de fallos de adhesivo para boquillas de cigarrillos usando el procedimiento de la invención frente al control*

Parámetro a comprobar	Polvo, procedimiento de la invención (Polvo C; adhesivo sin borato)	Procedimiento convencional, líquido (Super-lok 10, adhesivo de borato)
Doblado	0	0
Debilitamiento	57	126
No pegajoso	0	0
salientes	22	7
Girado en espiral	13	23
<b>N° total de fallos</b>	<b>92</b>	<b>154</b>

65

## ES 2 286 533 T3

### Ejemplo 7

#### *Adhesivos en polvo para la unión del lateral del cigarrillo con diferentes papeles para cigarrillos*

5 Se dispersó polvo C al 45% de sólidos, usando la misma unidad de dispersión que se describió en el ejemplo 3a, con una velocidad de mezclado a 1500 rpm durante dos minutos. Se dejó desgasificar la muestra, dando como resultado un adhesivo con una viscosidad de 519 mPas (a 20 rpm y 23°C) y una densidad de 1,06 g/cm<sup>3</sup>. Se cargó el adhesivo en un balde de 30 kg y se movió hasta la máquina para fabricar cigarrillos Hauni Max S. El funcionamiento duró 171 minutos, en cinco papeles para cigarrillos diferentes para la unión del lateral, a velocidad de 3500 cigarrillos/minuto  
10 sin observar ningún problema durante la producción. Siendo el sistema de recubrimiento un aplicador con boquillas cargado por gravedad desde un contenedor de 10 kg. Se realizaron las mismas pruebas que para el emboquillado, con los mismos comentarios y resultados positivos, incluso cuando se comparó con adhesivos líquidos de borato (por ejemplo, Super-lok 10 al 50% de sólidos).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 286 533 T3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un adhesivo a base de agua mezclando un adhesivo en polvo redispersable y agua, opcionalmente junto con otros componentes, **caracterizado** por mezclar un adhesivo en polvo redispersable, agua y opcionalmente otros componentes de modo que el adhesivo a base de agua final contiene un adhesivo en polvo redispersado en una cantidad del 0,5% al 80% en peso y tiene una viscosidad Brookfield (23°C/20 RPM) de desde 10 hasta 250.000 mPas, en el que

- se lleva a cabo el mezclado como un procedimiento micro-discontinuo o continuo con un volumen de la cámara de mezclado de 0,001 a 200 litros y con un tiempo de mezclado de 0,01 a 500 segundos, y

- la razón del diámetro de al menos una paleta de mezcladora con respecto al diámetro de la cámara de mezclado es de 0,50 a 0,99.

2. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1, **caracterizado** porque un ciclo micro-discontinuo comprende las siguientes etapas:

a) cargar la cámara de mezclado con agua, adhesivo en polvo redispersable y opcionalmente otros componentes,

b) mezclar las adiciones para obtener redispersión total o parcial del adhesivo en polvo,

c) opcionalmente mezclar e introducir además un gas,

d) descargar el adhesivo a base de agua obtenido,

en el que las etapas a) - d) pueden llevarse a cabo consecutiva y/o simultáneamente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el procedimiento continuo se lleva a cabo en una cámara de mezclado con un dispositivo de mezclado adecuado para procedimientos micro-discontinuos y/o en una cámara de mezclado tubular, en particular en un amasadora de husillo y opcionalmente introduciendo un gas.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el tiempo de ciclo de un ciclo micro-discontinuo, que comprende las etapas a)-d) es de desde 1 hasta 1000 segundos, en particular de desde 2 hasta 500 segundos, y el tiempo de mezclado de la etapa b) es de desde 0,1 hasta 250 segundos, en particular de desde 1 hasta 150 segundos.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en la cámara de mezclado con paletas giratorias la razón del diámetro de al menos una paleta de mezcladora con respecto al diámetro de la cámara de mezclado es de desde 0,60 hasta 0,98, en particular de desde 0,70 hasta 0,97.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el volumen de la cámara de mezclado es de desde 0,01 hasta 100 litros, en particular de desde 0,05 hasta 50 litros.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la razón de la energía de mezclado con respecto al volumen de la cámara de mezclado a 600 rpm, volumen de llenado del 50% y una viscosidad Brookfield (23°C/20 RPM) tras el mezclado de 2500 mPas es de desde 0,05 hasta 20 amperio/litro, en particular de desde 0,10 hasta 10 amperio/litro.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el adhesivo en polvo redispersable es un adhesivo sintético o una mezcla de adhesivos sintéticos, en particular un homo o copolímero de una polimerización en emulsión y/o disolución, secada posteriormente.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque los monómeros que forman la resina sintética se seleccionan del grupo que consiste en ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, etileno, cloruro de vinilo, ésteres alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> de ácido acrílico y ácido metacrílico, acrilonitrilo, (met)acrilamida, estireno y derivados de estireno y/o butadieno.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el adhesivo en polvo redispersable es un adhesivo natural, en particular un polisacárido o una proteína.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el polisacárido es celulosa, almidón soluble en agua fría, dextrina y/o guar, en particular modificados con anhídrido alquil, hidroxil y/o alquilsuccínico, y la proteína es caseína y/o proteína de soja.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la viscosidad Brookfield (23°C/20 RPM) es de desde 100 hasta 100.000 mPas, en particular de desde 250 hasta 50.000 mPas.

## ES 2 286 533 T3

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el adhesivo a base de agua final contiene un adhesivo en polvo redispersable en una cantidad del 1% al 70% en peso, en particular del 2% al 60% en peso.

5 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque durante y/o tras mezclar un adhesivo en polvo redispersable, agua y opcionalmente otros componentes, se introduce un gas o mezcla de gases, obteniendo una densidad (a 23°C) del adhesivo a base de agua final de desde 0,010 hasta 1,20 g/cm<sup>3</sup>, en particular de desde 0,40 hasta 1,10 g/cm<sup>3</sup>.

10 15. Método según las reivindicaciones 2 a 14, **caracterizado** porque el gas es nitrógeno, oxígeno, helio, argón, dióxido de carbono y/o aire.

16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el adhesivo a base de agua resultante es bajo en COV, está libre de plastificantes y/o el nivel de biocidas es bajo o cero.

15 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el adhesivo a base de agua resultante tiene niveles de COV de 0 a 500 ppm, en particular de 0 a 250 ppm.

20 18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque se incluyen otros componentes en el adhesivo a base de agua final, en particular plastificantes, desespumantes, agentes humectantes, promotores de adhesión, generadores de espuma, endurecedores, ceras, tensioactivos, modificadores de reología, fragancias, colorantes, pigmentos, conservantes, indicadores de UV, agentes de coalescencia, humectantes, agentes de adhesividad, ácido bórico o sus sales, ajustadores de pH y/o tampones, cargas orgánicas y o inorgánicas, en particular en cantidades que oscilan entre el 0,1 y el 500% en peso y más en particular entre el 0,2 y el 250% en peso, basándose en la cantidad del componente de adhesivo polimérico orgánico del adhesivo a base de agua.

30

35

40

45

50

55

60

65