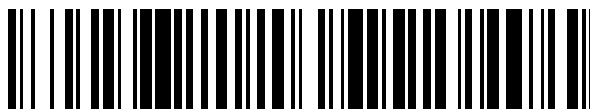


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 730**

51 Int. Cl.:

C09J 131/04 (2006.01)

C08F 261/04 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2017** **E 17210394 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020** **EP 3502205**

54 Título: **Adhesivo para madera modificado con silano con estabilidad mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.04.2021

73 Titular/es:

ORGANIK KIMYA SANAYI VE TIC. A.S. (100.0%)
Organik Building, Mimar sinan mahallesi,
Cendere Yolu No: 146, Kemerburgaz/Eyup
34075 Istanbul, TR

72 Inventor/es:

BASAK ERGUN ERSEN, NUR;
ALTINOK, SIBEL;
PEREZ LORENZO, GUILLERMO y
UZUN, MUSTAFA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 818 730 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo para madera modificado con silano con estabilidad mejorada

La presente invención se refiere a una composición adhesiva de látex de éster vinílico con estabilidad mejorada y adherencia por resistencia a la tracción a temperaturas elevadas, producida por la adición retardada de compuestos de silano. La presente invención también se refiere a un proceso para producir tal adhesivo de látex de éster vinílico y su uso como un adhesivo para madera de tipo D3 en la industria del mueble.

Los adhesivos se usan en cantidades pequeñas para ensamblar materiales de construcción en la construcción residencial e industrial. Sin embargo, se usan cantidades significativas en aplicaciones no estructurales tales como puertas, ventanas y marcos. Los adhesivos pueden transferir e irradiar las tensiones de una manera excelente, aumentando así la resistencia y la rigidez de los materiales. La transferencia efectiva de la tensión de una sustancia a otra depende de la resistencia de las uniones entre las sustancias.

La madera se puede considerar químicamente como una mezcla de principalmente celulosa y lignina, que son las sustancias orgánicas más abundantes en el mundo. La celulosa es un polisacárido y la lignina es una sustancia polifenólica amorfa que no tiene un patrón regular en su estructura. La lignina se puede describir como una mezcla de sustancias heterogéneas y mejora las propiedades de la madera tales como su rigidez y resistencia. Además de estas sustancias primarias, también están presentes otros componentes y cada uno de ellos contribuye a las propiedades de la fibra que afectan las propiedades del material final a base de madera.

Las conexiones mecánicas son probablemente el mecanismo principal por el cual se adhieren los adhesivos a estructuras porosas tales como la madera. Se cree que las uniones estructurales más duraderas a la madera se desarrollan no solo cuando un adhesivo penetra profundamente en los espacios de la superficie de la madera, sino también cuando un adhesivo se difunde en las paredes celulares para hacer contacto a nivel molecular con las moléculas de celulosa que son una de las sustancias primarias en los materiales de madera. Si las moléculas del adhesivo penetran suficiente y profundamente en las moléculas de celulosa y reaccionan con esa sustancia, se puede esperar que la resistencia de la unión exceda la resistencia de las propias moléculas de la madera. Para aumentar la capacidad de unión de los adhesivos con la madera se usan monómeros funcionales de tal manera que las moléculas de adhesivo penetren suficiente y profundamente en las moléculas de celulosa. Uno de estos monómeros funcionales son los agentes de acoplamiento de silano que proporcionan características ventajosas, tales como que proporcionan reticulación con la sustancia, unión adhesiva, maximización de la resistencia del compuesto, aumento de las propiedades mecánicas. Los grupos reactivos de los adhesivos modificados con silano reaccionan con los grupos hidroxilo de la celulosa, lo que facilita la penetración de las moléculas adhesivas en las moléculas de la madera y se cree que esto contribuye a la capacidad de unión de los adhesivos. Sin embargo, debido a la alta actividad de condensación de los grupos silanol, estas sustancias afectan negativamente a la estabilidad del producto.

En todas las aplicaciones de adhesivos, la mejora del rendimiento de un aglutinante es de gran interés. Sin embargo, la mayoría de las veces, un cambio para mejorar una propiedad tiene como resultado un efecto adverso en otras propiedades de la composición adhesiva. Por lo tanto, también es muy importante no afectar negativamente a otras propiedades mientras se mejora la propiedad deseada. Como se mencionó anteriormente, esto también es un problema para los adhesivos para madera cuando se usa silano para mejorar el rendimiento del adhesivo porque, por otro lado, el silano disminuye la estabilidad del producto. Dado este problema, es un objeto de la presente invención proporcionar un adhesivo para madera de tipo D3 modificado con silano con estabilidad mejorada.

Cuando se consideran la variedad de adhesivos, los tipos de materiales, los efectos térmicos y de la humedad, se han desarrollado diferentes métodos para evaluar la calidad de estos productos, y los adhesivos para madera se clasifican en base a los resultados de estas pruebas. La norma EN 204 es la norma europea para la clasificación de adhesivos termoplásticos para madera para aplicaciones no estructurales. Esta norma da una clasificación común con respecto a las clases de durabilidad de los adhesivos para madera, de modo que el fabricante del adhesivo garantiza propiedades específicas en función del tipo de adhesivo para madera. Las clases de durabilidad se determinan por la norma EN 204 como D1, D2, D3 y D4, cada clase se explica a continuación:

D1: Interior, en el que el contenido de humedad de la madera no supera el 15%

D2: Interior con exposición ocasional a corto plazo a agua fluyendo o condensada y/o a alta humedad ocasional, siempre que el contenido de humedad de la madera no supere el 18%

D3: Interior con exposición frecuente de corto plazo a agua fluyendo o condensada y/o exposición intensa a alta humedad. Exterior no expuesto a la intemperie.

D4: Interior con exposición prolongada frecuente al agua fluyendo o condensada. Exterior expuesto a la intemperie, pero con protección mediante un revestimiento superficial adecuado.

Según la norma EN 204, los adhesivos para madera de tipo D3 son para aplicaciones no estructurales. Estos son adecuados para su uso en interiores en los que están expuestos a agua fluyendo o condensada con frecuencia a corto plazo y/o muy expuestos a alta humedad.

Una de las áreas de aplicación de los adhesivos para madera de tipo D3 son las juntas solapadas que en realidad son las opciones más sencillas para unir piezas para hacer una estructura más grande. Se superponen una muesca cortada de una tabla y una muesca cortada de otra y se pegan mediante la aplicación de un adhesivo para madera. Para los adhesivos para madera de tipo D3 de la clasificación de la norma EN 204, es una propiedad deseada la adherencia por resistencia a la tracción de las juntas solapadas a temperaturas elevadas. Sin embargo, para lograr este objetivo y alcanzar la adherencia por resistencia a la tracción deseada a altas temperaturas, se añaden una variedad de monómeros funcionales, que a cambio aumentan el costo del producto. Como se menciona en el Documento de Patente de Europa de Número EP 0035332 los monómeros de organosilícicos insaturados típicos, γ -metacriloxipropil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano y vinil trimetoxisilano son bastante caros y se describe que sólo es posible usar en la polimerización en emulsión cantidades muy bajas (del 0,1 al 1,0% en peso de monómeros organosilícicos insaturado), y ser eficaces para promover la adhesión resistente al agua.

En la técnica anterior, en general, los silanos se usan a menudo como monómeros funcionales que se añaden como promotores de la adherencia para alcanzar la deseada adherencia por resistencia a la tracción. Sin embargo, los silanos a cambio disminuyen la estabilidad del producto como también se menciona en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2011/201727 B2 que describe aditivos modificados de silano para resolver la estabilidad al almacenamiento de las composiciones tanto en su forma acuosa como sólida incluso a altos contenidos de silano. Se afirma que "En las composiciones poliméricas acuosas, los compuestos organosilícicos tienden a separarse de la fase acuosa y experimentan una autocondensación incontrolada de modo que se produce un aumento de la viscosidad o incluso gelificación. Sin embargo, incluso si las composiciones poliméricas que contienen compuestos organosilícicos están presentes en una forma sólida, se produce una autocondensación incontrolada de los compuestos organosilícicos en presencia de humedad residual o debido a la humedad atmosférica, de modo que las correspondientes composiciones poliméricas ya no se pueden absorber completamente en agua. Los problemas descritos se producen en particular en las composiciones poliméricas que tienen altos contenidos de compuestos organosilícicos". Se describe que la separación de fases o una condensación incontrolada del silano está ausente debido a la presencia de la cantidad de polímeros solubles en agua y como resultado de la mezcla. Por tanto, la presencia de polímeros solubles en agua y la mezcla se abordan como soluciones al problema de la estabilidad.

El Documento de Patente de Europa de Número EP 0943634A1 describe una composición en emulsión que contiene resina de silicona obtenida por polimerización en emulsión de una mezcla que contiene (A) una resina de silicona que soporta un grupo silanol y (B) un monómero de vinilo polimerizable por radicales. Se menciona que las resinas de silicona resultantes de la condensación hidrolítica de compuestos de silano son ventajosas como revestimiento, ya que pueden formar películas con una alta dureza y una resistencia a la intemperie, resistencia al agua, resistencia al calor y repelencia al agua satisfactorias. También se mencionan los problemas con las composiciones de emulsiones que contienen resina de silicona, como los inconvenientes de una mala capacidad de formación de película, resistencia a los álcalis, flexibilidad, y estabilidad en almacenamiento debido a la alta actividad de condensación de los grupos silanol. Sin embargo, no se describe la intención de resolver esto mediante la adición retardada de compuestos de silano.

El Documento de Patente de Número WO 2013/057214 A1 describe la formulación de un adhesivo para madera termoplástico no estructural con resistencia al agua superior a 3 N/mm², resistencia al calor superior a 7 N/mm², resistencia a la fluencia más de 21 días y vida útil de más de 6 meses. Sin embargo, la formulación del adhesivo para madera incluye un alcohol polivinílico con un alto grado de hidrólisis, preferiblemente modificado con etileno. Este tipo específico de polímeros de alcohol vinílico modificado con etileno aumentan el costo de la formulación, pero además del costo, el uso de un tipo de alcohol polivinílico modificado con etileno diferente a los tipos comúnmente usados conlleva problemas prácticos, tales como el almacenamiento en producciones a escala industrial: si en la producción se requiere un tipo especial de alcohol polivinílico, entonces debe haber un tanque de almacenamiento dedicado para este tipo de alcohol polivinílico; sin embargo, si la capacidad de producción no justifica la inversión para un tanque de almacenamiento, entonces se almacenará en barriles o en IBC (por sus siglas en inglés) y se alimentará al reactor mediante operaciones manuales. Esto traerá riesgos de seguridad, salud y ambientales al proceso, además de los riesgos de calidad de las operaciones manuales.

El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 3.932.335 describe composiciones adhesivas basadas en dispersiones de polímero de éster vinílico. Para proporcionar la estabilidad de la vida útil deseada del producto, se selecciona un alcohol miscible en agua con 1-3 átomos de carbono del grupo que consiste en metanol, etilenglicol, propilenglicol, etanol, isopropanol y n-propanol. Al polímero en emulsión se añadieron opcionalmente metanol o etilenglicol como una mezcla con glioxal. La estabilidad que se logró con estas adiciones posteriores no fue suficiente como muestran los resultados con viscosidades muy altas en las pruebas de envejecimiento.

El Documento de Patente de Europa de Número EP 0561221 A1 describe emulsiones acuosas estabilizadas con PVOH que contienen un copolímero de acetato de vinilo-N-metilolacrilamida y tetrametilol glicolurilo (TMGU, por sus siglas en inglés) que demuestran una combinación mejorada de propiedades como un adhesivo para madera de Tipo 1 curable por RF (unión con calentamiento por radiofrecuencia). Se menciona que las emulsiones de copolímeros Vac/NMA (por sus siglas en inglés) tienen valores de grano bajos y una excelente estabilidad de la viscosidad y una buena vida útil catalizada. Sin embargo, la estabilidad de estos productos no es adecuada para todas las aplicaciones de madera. Cuando se usa el TMGU compatible con las enseñanzas de la presente invención, una gran cantidad del cambio de viscosidad generado durante las pruebas de envejecimiento indica que la estabilidad no es tan buena.

El Documento de Patente de Europa de Número EP 0686682 B1 se refiere a adhesivos de dispersión acuosa con un valor de pH de 2 a 6 que comprenden ésteres de polivinilo homopoliméricos o copoliméricos, coloides protectores poliméricos, compuestos solubles en agua que pueden complejarse con coloides protectores poliméricos, y polialdehídos al menos parcialmente enmascarados con al menos 3 átomos de carbono. Sin embargo, la vida útil de estos polímeros es tan corta como para mencionarse en horas, como se describe en los ejemplos.

El Documento de Patente de Europa de Número EP 0 035 332 B1 describe una composición polimérica en emulsión acuosa para su uso como un adhesivo para baldosas cerámicas en donde la composición se prepara en presencia de al menos un monómero organosilícico insaturado tal como γ -metacriloxipropil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano, y vinil trimetoxisilano. En el Ejemplo 1 de la descripción se preparan 2 emulsiones diferentes y se incluye γ -metacriloxipropil trimetoxisilano en la alimentación de la 2ª emulsión. Por tanto, el compuesto de silano se ha añadido al medio de polimerización después de completar la adición de la primera emulsión de monómero principal que comprende estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico. Sin embargo, no se menciona el efecto de la adición retardada y no está claro si la solución se basa en la adición retardada del compuesto de silano. Además, el compuesto de silano está presente en una emulsión en la que no está presente el acetato de vinilo y el adhesivo resultante se usa como un adhesivo para baldosas que es una aplicación diferente.

El Documento de Patente de Europa de Número EP 0 640 630 B1 (DE 4 329 090) describe dispersiones plásticas acuosas modificadas con silicio para la producción de composiciones adhesivas con adherencia en húmedo mejorada. Las dispersiones plásticas modificadas con silicio se preparan mediante un proceso en el que la adición del vinil silano (se mencionan silanos adecuados como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriacetoxisilano, vinil terc-butoxidietoxisilano, metilvinildietoxisilano) tiene lugar durante todo el tiempo de la alimentación de los otros monómeros o en la fase inicial de la polimerización entre 0-40% de la conversión de los monómeros totales. Se menciona que, si se quiere excluir una influencia sobre la formación de partículas, la adición del silano disuelto en una parte de los monómeros se debe realizar en 60-180 minutos, después de 10 a 20 minutos del inicio de la polimerización. El momento de la adición del silano también es importante en esta descripción. Sin embargo, se alimenta en paralelo con toda la alimentación del monómero o sólo en la fase inicial de la polimerización.

El Documento de Patente de Número WO 2013/057214 A1 describe un adhesivo para madera resistente a la humedad producido por polimerización de acetato de vinilo en presencia de un polímero de alcohol polivinílico (PVOH, por sus siglas en inglés), añadiendo un agente reticulante a base de glutaldehído y $AlCl_3$, sin embargo, no usa ningún silano.

El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2014/350172 A1 describe emulsiones multietapa de éster vinílico-etileno/acrílico para su uso en pinturas y enlucidos, que comprenden vinil silano que se añade antes de que se haya añadido todo o la mayor parte del acetato de vinilo.

El objeto de la presente invención es aumentar la estabilidad del producto adhesivo para madera, aunque contenga un monómero de silano disponiendo el tiempo de la adición de dicho monómero de silano de modo que se añade al medio de reacción, solo después de se haya introducido en el reactor una cierta cantidad del monómero.

Dicho objeto se consigue mediante una composición adhesiva de látex de éster vinílico que comprende, basado en la cantidad total de monómeros,

a. del 50 al 99% en peso de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 y del 0,05 al 5% en peso de vinil silanos capaces de copolimerizarse con dichos ésteres vinílicos, añadidos después de que se hayan introducido en el medio de reacción al menos el 50% de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12,

b. del 0,5% al 15% en peso de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de entre el 90% y el 99%,

c. del 0,25% al 10% en peso de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de entre el 70 y 90%,

d. del 0,05% al 5% en peso de al menos un agente reticulante,

e. del 1% al 20% en peso de al menos una sal metálica de ácido de Lewis,

f. opcionalmente del 0,15% al 15% de un agente coalescente para alcanzar la temperatura mínima deseada de formación de película. La cantidad de agente coalescente se determina en función de la aplicación, con el fin de ajustar la temperatura mínima de formación de película al nivel deseado para la aplicación prevista.

Se ha descubierto sorprendentemente que, cuando se añade silano polimerizable sólo en el final de la alimentación del monómero, al menos después que se haya alimentado en el medio de reacción el 50%, preferiblemente el 70% o lo más preferiblemente el 90% en peso de la cantidad total de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12, se mejora la estabilidad de la vida útil del polímero al tiempo que se mantiene la resistencia al calor.

El adhesivo de látex resultante se probó según la norma EN 205 y se consideró adecuado para ser clasificado como un adhesivo para madera de tipo D3 según la norma EN 204. El polímero resultante también se probó según la norma EN-14257 (WATT 91, determinación de la resistencia a la tracción de juntas solapadas a temperatura elevada) y se encontró que la adherencia por resistencia a la tracción a temperatura elevada era superior a 7 N/mm².

En una realización preferida de la presente invención, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo y pivalato de vinilo; se da especial preferencia al acetato de vinilo.

En una realización preferida adicional de la presente invención, los vinil silanos se añaden al medio de reacción sólo después de que se haya completado la adición de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 después del 70%, más preferiblemente después del 85%, y lo más preferiblemente después del 90%. La alimentación del vinil silano continúa hasta el final de la adición de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12. Los compuestos de silano etilénicamente insaturados que se pueden usar son vinil tri(alcoxi) silanos, donde los grupos alcoxi pueden ser metoxi, etoxi, metoxietileno, etoxietileno. El compuesto de silano etilénicamente insaturado preferido es el vinil trimetoxisilano.

En una realización diferente de la presente invención, la adición del vinil silano se realiza mediante una llamada adición por inyección en menos de 5 minutos, donde se añade después que se hayan añadido al medio de reacción al menos el 50%, preferiblemente el 70%, o más preferiblemente el 90% en peso de la cantidad total de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12.

La mayoría de las veces, la reacción no termina por completo inmediatamente después de la adición del monómero. Por lo tanto, una vez completada la adición del monómero, en la etapa de cocción del proceso-, el contenido del reactor se mantiene cerca de la temperatura de reacción durante un período de tiempo para permitir que los monómeros sin reaccionar se polimericen por sí mismos. En una realización adicional de la presente invención, la adición del vinil silano continúa después del final de la adición de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12, en una parte o durante todo el período de la etapa de cocción.

Después de la etapa de cocción todavía están presentes algunos monómeros sin reaccionar. Para evitar que el producto final tenga un contenido de monómero libre, se debe llevar a cabo la reducción de los monómeros de modo que se polimericen todos o la mayoría de los monómeros sin reaccionar que quedan después de la etapa de cocción. Se pueden usar diferentes métodos para la reducción de los monómeros. Según la presente invención, en diferentes realizaciones, los vinil silanos se pueden añadir con diferentes tiempos después de que se haya alimentado al medio de reacción al menos el 50% en peso de la cantidad total de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12, pero no se pueden añadir antes del 50%. Además, en diferentes realizaciones de la presente invención, la adición del vinil silano puede continuar después de que se complete la adición de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12, pero no puede continuar cuando se alcanza la etapa de reducción de los monómeros. De manera similar, la adición del vinil silano no se puede realizar después, ni al comienzo, ni al final de la etapa de reducción de los monómeros.

Como dispersantes, es posible usar todo tipo de emulsionantes empleadas en la polimerización en emulsión. Para estabilizar la dispersión, es posible usar coloides protectores o emulsionantes o combinaciones de estas dos sustancias. Coloides protectores adecuados son, alcoholes polivinílicos, polietilenglicol, polivinilpirrolidona, celulosas tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropil celulosa y carboximetil celulosa, almidones y dextrinas, ciclodextrinas, homopolímeros o copolímeros del ácido acrilamidopropanosulfónico.

Los alcoholes polivinílicos se obtienen con la reacción de hidrólisis del monómero de acetato de vinilo y se clasifican según el nivel de hidrólisis y sus viscosidades. Solo se puede usar un tipo de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis entre el 70% y el 99%, en una cantidad de desde el 0,75% al 25% en peso basado en la cantidad total de monómeros. Sin embargo, se prefiere usar una combinación de al menos 2 tipos de alcoholes polivinílicos con diferentes grados de hidrólisis. Cuando se usa una mezcla de 2 tipos diferentes de alcoholes polivinílicos, la cantidad y los grados de hidrólisis se deben seleccionar a partir de los intervalos especificados a continuación:

Los alcoholes polivinílicos con el grado de hidrólisis del 90% al 99% se usan en una cantidad del 0,5% al 15%, más preferiblemente del 3% al 14%, y lo más preferiblemente del 5% al 10% basado en el total de monómeros.

Los alcoholes polivinílicos con un nivel de hidrólisis del 70% al 89% se usan en una cantidad del 0,25% al 10%, más preferiblemente del 0,5% al 5%, y lo más preferiblemente del 0,6% al 3% basado en el total de monómeros.

En una realización preferida de la presente invención, la relación entre la cantidad de PVOH con el grado más alto de hidrólisis a la cantidad con el grado más bajo de hidrólisis es de 10 a 15.

Los compuestos de PVOH seleccionados se pueden mezclar antes de transferirlos al medio de reacción o se pueden mezclar en el medio de reacción después de ser alimentados uno tras otro, para hacer la mezcla.

Los emulsionantes adecuados pueden ser todos los emulsionantes iónicos y no iónicos comerciales. Particularmente, ejemplos preferidos son; alcoholes grasos etoxilados y también sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo de cadena larga (radical alquilo de C8-C12), de monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados y alquilfenoles etoxilados de ácidos alquílicos y de ácidos alquilaril sulfónicos.

Se usan compuestos de sales metálicas ácidas o sales o ácidos de oxo aniones de modo que puedan formar complejos o enlaces coordinados con los coloides protectores, a saber, compuestos de alcohol polivinílico. Estos se seleccionan

del grupo de compuestos que comprenden cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de titanio, oxiclورو de circonio, ácido fosfórico y ácido bórico. Estas sales ácidas que contienen un catión polivalente complejable con alcohol polivinílico se añaden al final de la reacción de polimerización.

5 Preferiblemente, se puede usar $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como una sal de metal de ácido de Lewis del 1% al 20% basado en la cantidad total de monómeros.

Las unidades de monómero con una reacción de reticulación se usan preferiblemente en una cantidad de desde el 0,001% al 10% en peso, más preferiblemente del 0,05% al 5% en peso y lo más preferiblemente del 0,1% al 3% en peso basado en la cantidad total de monómeros. Ejemplos son N-metilol acrilamida, N-metilol metacrilamida, N-(alcoximetil) acrilamidas o N-(alcoximetil) metacrilamidas que contienen un radical alquilo de C1-C6, por ejemplo N-(isobutoximetil) acrilamida (IBMA, por sus siglas en inglés), N-(isobutoximetil) metacrilamida (IBMMA, por sus siglas en inglés), N-(n-butoximetil) acrilamida (NBMA, por sus siglas en inglés), N-(n-butoximetil) metacrilamida (NBMMMA, por sus siglas en inglés); comonómeros múltiple-etilénicamente insaturados tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol, adipato de divinilo, divinil benceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, ftalato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo o cianurato de trialilo. Se da especial preferencia a la n-metilol acrilamida.

La reacción de polimerización del polímero en emulsión a base de éster vinílico se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperaturas de desde 40°C a 100°C y se inicia por medio de iniciadores de radicales libres solubles en agua usados para la polimerización en emulsión. Estos son los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos tales como peroxo-disulfatos de metales alcalinos, peróxido de hidrógeno, hidrógeno peróxido de terc-butilo o compuestos azo orgánicos. Estos compuestos conocidos se usan preferiblemente en combinación con agentes reductores tales como la sal sódica del ácido hidroximetano sulfínico, ácido ascórbico, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, derivados de sulfoxilato de sodio. Además, es posible usar compuestos metálicos en los que el metal puede estar presente en varios estados de oxidación, por ejemplo sulfato de hierro (II).

25 Puede ser necesario añadir agentes coalescentes dependiendo de la temperatura de transición vítrea del polímero para alcanzar la temperatura mínima de formación de película de $\leq 0^\circ\text{C}$.

Ejemplos de estos agentes coalescentes son propilenglicol, polietilenglicol, acetato de butilcarbitol, mezclas de ésteres de ácido mono y bicarboxílico. Según la práctica técnica, a medida que aumenta el agente coalescente, disminuye la adherencia por resistencia a la tracción del polímero a temperatura elevada (WATT 91). Para estar seguros, los agentes coalescentes se añadieron en una cantidad de desde el 4% al 5% basado en la cantidad total de los monómeros.

Ejemplos

Ejemplo de la invención 1

Se añadieron 395 partes de agua desionizada, 39,50 partes de alcohol polivinílico (30/92) (a/b; a es la viscosidad en mPa·s y b es el grado de hidrólisis del PVOH) y 3,10 partes de alcohol polivinílico (4/88) a un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo. El matraz se calentó a 90°C y los alcoholes polivinílicos se disolvieron completamente. A continuación, el matraz se enfrió a 65°C y se añadieron 3,7 partes de semiestér de alcohol etoxilado disódico (C10-12) del ácido sulfosuccínico. A 65°C, se añadieron al reactor 52 partes de acetato de vinilo, 0,026 partes de peróxido de hidrógeno terc-butilico disuelto en 0,63 partes de agua desionizada y 0,029 partes de sulfoxilato de sodio, 0,029 partes de bicarbonato de sodio disuelto en 0,68 partes de agua. La temperatura del reactor se aumentó gradualmente de 65°C a 72°C. Una vez estabilizada la temperatura de reacción, se inició la alimentación de 461 partes de acetato de vinilo en paralelo a 0,17 partes de hidrogeno peróxido de terc-butilo disuelto en 24,3 partes de agua y 0,17 partes de sulfoxilato de sodio y 0,17 partes de bicarbonato de sodio disuelto en 24,3 partes de agua desionizada. Después de 15 minutos, se inició en paralelo la alimentación de 15,8 partes de N-metilol acrilamida (25%). Después de que se ha alimentado el 90% del acetato de vinilo (414,90 partes), se inició la alimentación de 1 parte de vinil trimetoxisilano y se continuó en paralelo con el 10% restante de la alimentación del acetato de vinilo (46,10 partes).

La alimentación del acetato de vinilo fue de 3 horas en total, en paralelo con la disolución de t-BHP, sulfoxilato de sodio y bicarbonato de sodio. El tiempo de la alimentación de la N-metilol acrilamida (como una disolución de agua al 25%) fue de 2 horas. El reactor se calentó a 90°C y se mantuvo cerca de esta temperatura durante 15 minutos. Luego se disminuyó la temperatura del reactor a 65°C y a esta temperatura se introdujeron 0,59 partes de t-BHP disuelto en 7,9 partes de agua desionizada. Después de eso, se añadieron al matraz 0,59 partes de sulfoxilato de sodio disueltas en 7,9 partes de agua desionizada. La temperatura se disminuyó a 40°C y a esta temperatura se añadieron 21,7 partes de acetato de butilcarbitol. Luego, se introdujeron 37,28 partes de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltas en 37,3 partes de agua. El polímero de látex final tiene un contenido de sólidos del 49,8%, pH: 2,5, viscosidad: 7.500 cps (6/20).

Ejemplo de la invención 2

Se añadieron 395 partes de agua desionizada, 39,50 partes de alcohol polivinílico (30/92) y 3,10 partes de alcohol

polivinílico (4/88) a un matraz de 3 bocas equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo. El matraz se calentó a 90°C y los alcoholes polivinílicos se disolvieron completamente. A continuación, se enfrió el matraz a 65°C y se añadieron 3,7 partes de semiéster de alcohol etoxilado disódico (C10-12) de ácido sulfosuccínico. A 65°C, se añadieron al reactor 52 partes de acetato de vinilo, 0,026 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo disuelto en 0,63 partes de agua desionizada y 0,029 partes de sulfoxilato de sodio, 0,029 partes de bicarbonato de sodio disuelto en 0,68 partes de agua. La temperatura del reactor se aumentó gradualmente de 65°C a 72°C. Una vez estabilizada la temperatura de reacción, se inició la alimentación de 461 partes de acetato de vinilo en paralelo a 0,17 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo disuelto en 24,3 partes de agua y 0,17 partes de sulfoxilato de sodio y 0,17 partes de bicarbonato de sodio disuelto en 24,3 partes de agua desionizada. Después de 15 minutos, se inició en paralelo la alimentación de 15,8 partes de N-metilol acrilamida (como una disolución de agua al 25%). Después de que se haya alimentado el 90% del acetato de vinilo (414,90 partes), comenzó la alimentación de 1 parte de vinil trimetoxisilano y continuó en paralelo con el 10% restante del acetato de vinilo (46,10 partes).

La alimentación del acetato de vinilo fue de 3 horas en total, en paralelo con la disolución de t-BHP, sulfoxilato de sodio y bicarbonato de sodio. La alimentación de la N-metilol acrilamida (25%) fue de 2 horas. El reactor se calentó a 90°C y se mantuvo cerca de esta temperatura durante 15 minutos. Luego se disminuyó la temperatura del reactor a 65°C y a esta temperatura se introdujeron 0,59 partes de t-BHP disuelto en 7,9 partes de agua desionizada. Después de eso, se añadieron al matraz 0,59 partes de sulfoxilato de sodio disueltas en 7,9 partes de agua desionizada. La temperatura se redujo a 40°C y a esta temperatura se añadieron 18,6 partes de acetato de butilcarbitol y 5,15 partes de butil diglicol. Luego, se introdujeron 24,85 partes de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltas en 24,9 partes de agua. El polímero de látex final tiene un contenido de sólidos del 49,3%, pH: 2,4, viscosidad: 9.800 cps (6/20).

Ejemplo comparativo 1

Se añadieron 395 partes de agua desionizada, 39,50 partes de alcohol polivinílico (30/92) y 3,10 partes de alcohol polivinílico (4/88) a un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo. El matraz se calentó a 90°C y los alcoholes polivinílicos se disolvieron completamente. A continuación, se enfrió el matraz a 65°C y se añadieron 3,7 partes de semiéster de alcohol etoxilado disódico (C10-12) del ácido sulfosuccínico. A 65°C, se añadieron al reactor 52 partes de acetato de vinilo, 0,026 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo disuelto en 0,63 partes de agua desionizada y 0,029 partes de sulfoxilato de sodio, 0,029 partes de bicarbonato de sodio disuelto en 0,68 partes de agua. La temperatura del reactor se aumentó gradualmente de 65°C a 72°C. Una vez estabilizada la temperatura de reacción, se inició la alimentación de 461 partes de acetato de vinilo y 1 parte de vinil trimetoxisilano en paralelo a 0,17 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo disueltas en 24,3 partes de agua y 0,17 partes de sulfoxilato de sodio y 0,17 partes de bicarbonato de sodio disueltas en 24,3 partes de agua desionizada. Después de 15 minutos, se inició en paralelo la alimentación de 15,8 partes de N-metilol acrilamida (25%).

La alimentación del acetato de vinilo y del vinil trimetoxisilano fue de 3 horas en total, en paralelo con la disolución de t-BHP, sulfoxilato de sodio y bicarbonato de sodio. La alimentación de la N-metilol acrilamida (25%) fue de 2 horas. El reactor se calentó a 90°C y se mantuvo cerca de esta temperatura durante 15 minutos. Luego se disminuyó la temperatura del reactor a 65°C y a esta temperatura se introdujeron 0,59 partes de t-BHP disueltas en 7,9 partes de agua desionizada. Después de eso, se añadieron al matraz 0,59 partes de sulfoxilato de sodio disueltas en 7,9 partes de agua desionizada. La temperatura se redujo a 40°C y a esta temperatura se añadieron 21,7 partes de acetato de butilcarbitol. Luego, se introdujeron 37,28 partes de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltas en 37,3 partes de agua. El polímero de látex final tiene un contenido de sólidos del 49,8%, pH: 2,5, viscosidad: 7.300 cps (6/20).

Ejemplo comparativo 2

Se añadieron 395 partes de agua desionizada, 39,50 partes de alcohol polivinílico (30/92) y 3,10 partes de alcohol polivinílico (4/88) a un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo. El matraz se calentó a 90°C y los alcoholes polivinílicos se disolvieron completamente. A continuación, se enfrió el matraz a 65°C y se añadieron 3,7 partes de semiéster de alcohol etoxilado disódico (C10-12) del ácido sulfosuccínico. A 65°C, se añadieron al reactor 52 partes de acetato de vinilo, 0,026 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo disuelto en 0,63 partes de agua desionizada y 0,029 partes de sulfoxilato de sodio, 0,029 partes de bicarbonato de sodio disueltas en 0,68 partes de agua. La temperatura del reactor se aumentó gradualmente de 65°C a 72°C. Una vez estabilizada la temperatura de reacción, se inició la alimentación de 461 partes de acetato de vinilo y 1 parte de vinil trimetoxisilano en paralelo a 0,17 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo disueltas en 24,3 partes de agua y 0,17 partes de sulfoxilato de sodio y 0,17 partes de bicarbonato de sodio disueltas en 24,3 partes de agua desionizada. Después de 15 minutos, se inició en paralelo la alimentación de 15,8 partes de N-metilol acrilamida (como una disolución de agua al 25%).

La alimentación del acetato de vinilo y del vinil trimetoxisilano fue de 3 horas en total, en paralelo con la disolución de t-BHP, sulfoxilato de sodio y bicarbonato de sodio. La alimentación de la N-metilol acrilamida (25%) fue de 2 horas. El reactor se calentó a 90°C y se mantuvo alrededor de esta temperatura durante 15 minutos. Luego se disminuyó la temperatura del reactor a 65°C y a esta temperatura se introdujeron 0,59 partes de t-BHP disueltas en 7,9 partes de agua desionizada. Después de eso, se añadieron al matraz 0,59 partes de sulfoxilato de sodio disueltas en 7,9 partes de agua desionizada. La temperatura se redujo a 40°C y a esta temperatura se añadieron 18,6 partes de acetato de butil carbitol y 5,15 partes de butil diglicol. Luego, se introdujeron 24,85 partes de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltas en 24,9 partes de agua. El polímero de látex final tiene un contenido de sólidos del 49,8%, pH: 2,5, viscosidad: 7.800 cps (6/20).

Pruebas de aplicación de los ejemplos de la invención y comparativos

Evaluación de la resistencia al agua

Se realizaron las pruebas D3-1, D3-3 y D3-4 para los látex de polímero en emulsión basados en las normas EN 204 y EN 205. Las preparaciones de las muestras de prueba se llevaron a cabo según la norma EN 205 y la resistencia al agua de los látex de polímero se clasificaron según la norma EN 204.

Los valores mínimos de adherencia por resistencia a la tracción requeridos se dan en la Tabla 1:

Tabla 1. Evaluación de adhesivos para madera de tipo D3 basados en la norma EN 204 según su resistencia al agua

EVALUACIÓN DE ADHESIVOS PARA MADERA TIPO D3 BASADOS EN LA NORMA EN 204 SEGÚN SU RESISTENCIA AL AGUA		
D3-1	7 días en condiciones ambientales estándar	> 10 N/mm ²
D3-3	7 días en condiciones ambientales estándar, 4 días en agua fría	> 2 N/mm ²
D3-4	7 días en condiciones ambientales estándar, 4 días en agua fría, 7 días en condiciones ambientales	> 8 N/mm ²

En la tabla 2, se puede ver claramente que, con la adición retardada de los vinil silanos al medio de reacción, se mejoraron los resultados de la prueba D3-3. Como resultado, todos los adhesivos producidos en los ejemplos son aceptables como adhesivos para madera de tipo D3 según la norma EN 204.

Tabla 2. Evaluación de los Ejemplos de la Invención y Comparativos basados en la norma EN 204 según su resistencia al agua

Ejemplo #	D3-1	D3-3	D3-4
Ejemplo de la Invención 1	13,23 N/mm ²	2,79 N/mm ²	13,23 N/mm ²
Ejemplo de la Invención 2	13,3 N/mm ²	2,8 N/mm ²	13,3 N/mm ²
Ejemplo Comparativo 1	13,1 N/mm ²	2,5 N/mm ²	13,1 N/mm ²
Ejemplo Comparativo 2	13,1 N/mm ²	2,6 N/mm ²	13,1 N/mm ²

Evaluación de la resistencia a la tracción de colas para madera a temperatura elevada

La resistencia al calor de los látex poliméricos se evaluó en base a la norma EN 14257: 2006 (Tabla 3):

Resistencia a la tracción de juntas solapadas a temperatura elevada-EN 14257:2006	
Tipo de adhesivo	Componente monovinílico
Tipo de madera	Haya (Fagus Sylvatica)
Contenido de humedad de la madera	10 ± 2%
Acondicionamiento	23 ± 2°C y 50 ± 5% de humedad relativa
Tratamiento superficial: antes de la prueba	Lijado con papel abrasivo con tamaño de grano 100
Número de muestras de prueba	10
Capa adhesiva	Delgada
Área de encolado	200 m ²
Aparato de prueba	Máquina de prueba Zwick Universal
Velocidad de prueba	50 mm/min
Temperatura de prueba	23± 2°C
Temperatura de encolado	20± 2°C
Rendimiento	150 ± 10 g/m ²
Aplicación de la cola	Ambas superficies
Tiempo de montaje abierto	120 ± 10 s

Tiempo de montaje cerrado	180 ± 10 s
Presión	0,7/0,8 N/mm ²
Tiempo de presión	120 min
Secuencia de acondicionamiento	7 días en atmósfera normal (23°C y 50% h.r.), luego 60 ± 5 min en horno a 80 ± 2°C

Cuando todos los ejemplos de la patente se expusieron a la prueba de adherencia por resistencia a la tracción a altas temperaturas (WATT91), el Ejemplo de la Invención 1 y el Ejemplo de la Invención 2 obtuvieron resultados mejorados.

Tabla 4. Evaluación de la resistencia a la tracción de colas para madera a temperatura elevada

Ejemplo #	Resultado de la prueba EN 14257
Ejemplo de la Invención 1	7,9 N/mm ²
Ejemplo de la Invención 2	7,7 N/mm ²
Ejemplo Comparativo 1	6,9 N/mm ²
Ejemplo Comparativo 2	6,8 N/mm ²

5

Según estos resultados, se puede ver claramente que, cuando se añadió vinil trimetoxisilano después de que se haya alimentado el 90% del acetato de vinilo, se mejoró la adherencia por resistencia a la tracción de los polímeros a temperatura elevada; cuando se introdujo al inicio de la alimentación, la resistencia al calor de los polímeros fue menor.

Pruebas de estabilidad de los látex poliméricos

- 10 La estabilidad de los polímeros en emulsión se evaluó a 40°C durante 3 semanas y a 60°C durante 3 días. Los resultados muestran que el Ejemplo de la Invención 1 y el Ejemplo de la Invención 2 son mucho mejores que los Ejemplos Comparativos (Tabla 5).

Tabla 5. Resultados de la prueba de estabilidad de los látex de polímero en emulsión

Código del Ejemplo	Viscosidad inicial	Viscosidad después de 3 días a 60°C	Viscosidad después de 3 semanas a 40°C	Cambio de viscosidad a 60°C	Cambio de viscosidad a 40°C
Ejemplo de la Invención 1	7.500 cps	8.000 cps	8.050 cps	6,6%	7,3%
Ejemplo de la Invención 2	9.800 cps	9.850 cps	9.900 cps	0,5%	1,02%
Ejemplo Comparativo 1	7.300 cps	12.000 cps	12.500 cps	64,38%	71,23%
Ejemplo Comparativo 2	7.800 cps	13.000 cps	14.000 cps	66,6%	79,48%

- 15 Como resultado, los ejemplos muestran claramente que, cuando se añadió vinil trimetoxisilano después de que se haya alimentado el 90% del monómero, mejoraron significativamente la estabilidad de los látex en el Ejemplo de la Invención 1 y en el Ejemplo de la Invención 2 como se muestra con los porcentajes del 7,3% y del 1,02%, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una composición adhesiva de látex de éster vinílico modificado con silano mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros de éster vinílico en presencia de al menos un dispersante y al menos un iniciador de radicales libres, que proporciona una composición de adhesivo de látex de éster vinílico modificado con silano, que comprende, basado en la cantidad total de monómeros,
 - a. del 50% al 99% en peso de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 y del 0,05 al 5% de vinil silanos capaces de copolimerizarse con dichos ésteres vinílicos,
 - b. del 0,75% al 25% en peso de al menos un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de entre el 70% y el 99%,
 - c. del 0,05% al 5% en peso de al menos un agente reticulante,
 - d. del 1% al 20% en peso, de al menos una sal metálica de ácido de Lewis,
 en donde el monómero de vinil silano se añade al medio de reacción después de que al menos el 50% en peso de la cantidad total de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 se haya alimentado al medio de reacción y antes de que se alcance la etapa de reducción del monómero.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde al menos el 50% de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 es un monómero de acetato de vinilo.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la adición del monómero de vinil silano al medio de reacción comienza después de que al menos el 70% en peso de la cantidad total de los monómeros de éster vinílico de ácidos carboxílicos de C2-C12 se alimenten al medio de reacción y continúa hasta el final de la alimentación del monómero.
4. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la adición del vinil silano al medio de reacción comienza después de que al menos el 50% en peso de la cantidad total de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 se alimenten al medio de reacción y continúa después de la finalización de la alimentación del monómero de éster vinílico de manera que la adición del vinil silano continúa durante hasta 15 minutos después de que todos los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 se hayan alimentado al medio de reacción.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde el monómero de vinil silano se añade después de que el 90% en peso de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12 se haya alimentado al medio de reacción y antes de que se alcance la etapa de reducción del monómero.
6. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el vinil silano se añade al medio de polimerización de manera que todo el vinil silano se polimeriza después de que se hayan polimerizado más de la mitad de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C2-C12.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5 o 6, en donde la adición del vinil silano al medio de polimerización se realiza como una adición de inyección de manera que todo el vinil silano se añade en menos de 5 minutos.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el monómero de vinil silano es vinil trimetoxisilano.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el alcohol polivinílico es una mezcla de, basado en la cantidad total de monómeros,
 - a. del 0,5% al 15% en peso de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de entre el 90% y el 99%,
 - b. del 0,25% al 10% en peso de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de entre el 70 y el 89%.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde la relación entre la cantidad de alcohol polivinílico con el grado más alto de hidrólisis y la del grado más bajo de hidrólisis es de 10 a 15 veces.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la relación entre la cantidad de agente reticulante y la cantidad de vinil silano es de 2 a 5 veces.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde se añade un agente coalescente del 0,15% al 15% a la composición adhesiva de látex de éster vinílico modificado con silano para ajustar la temperatura mínima de formación de película.
13. Una composición adhesiva de látex de éster vinílico modificado con silano que se puede obtener mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. El uso de la composición adhesiva de látex de éster vinílico modificado con silano como se define en la reivindicación 13 como un adhesivo para madera de tipo D3.