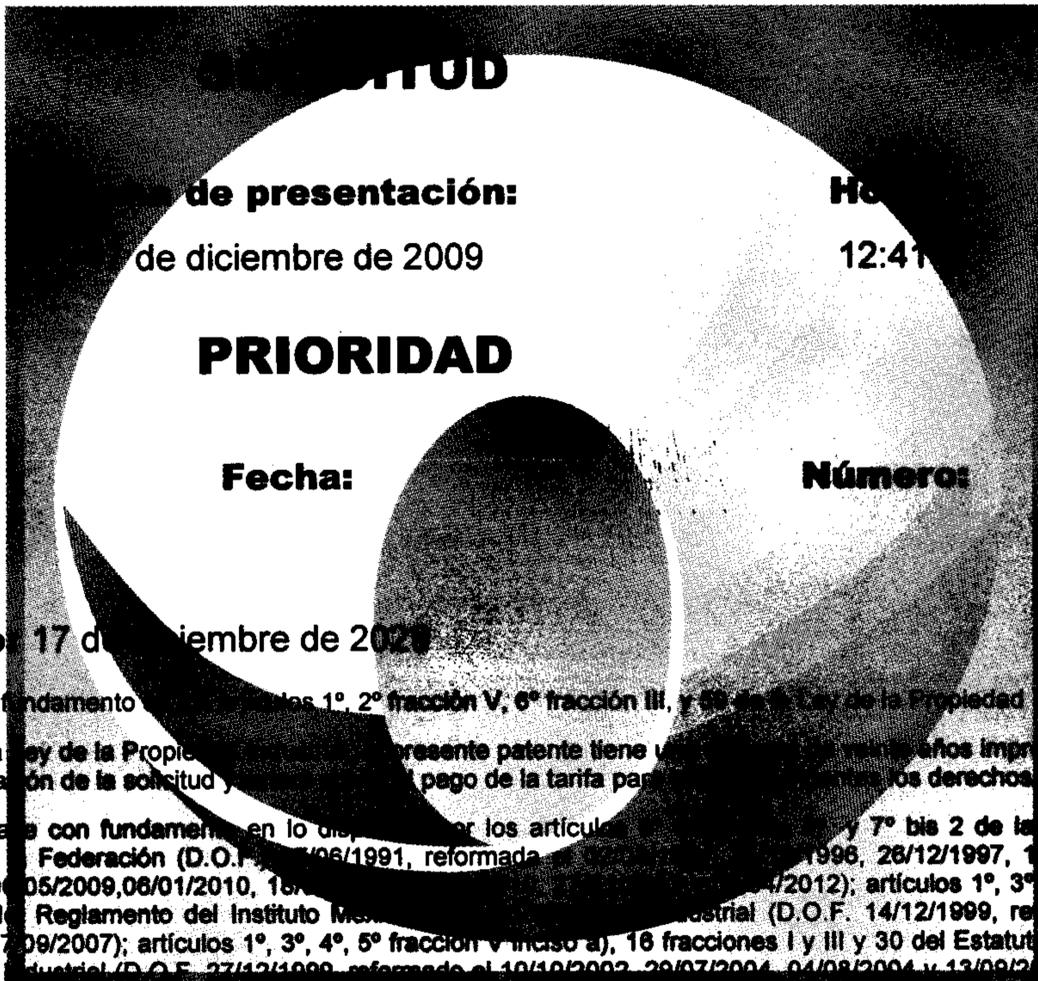




TÍTULO DE PATENTE NO. 337015

Titular(es): CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Domicilio: Blvd. Enrique Reyna No. 140, C.P. 25253, Saltillo, Coahuila, MÉXICO
Denominación: ADHESIVOS PARA MADERA AUTORRETICULABLES A TEMPERATURA AMBIENTE
Clasificación: Int.Cl.8: B32B27/42; C08G12/12; C08K3/34
Inventor(es): MARÍA ESTHER TREVIÑO MARTÍNEZ; RAÚL GUILLERMO LÓPEZ CAMPOS; HENED SAADE CABALLERO; BEATRIZ ELVIRA REYES VIELMA



Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 17 de diciembre de 2029

La presente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

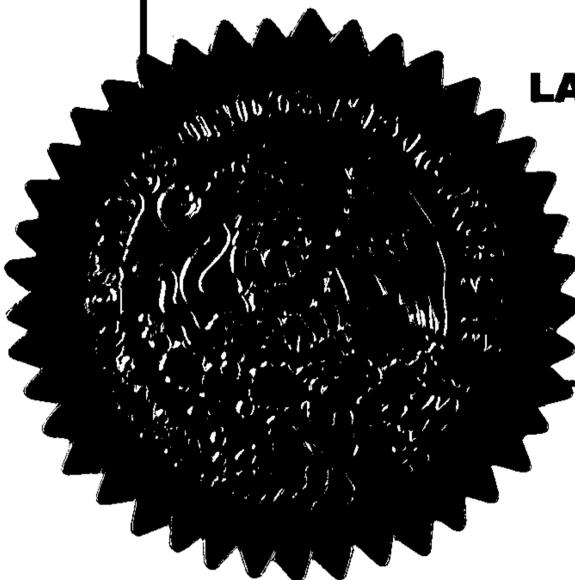
De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y del pago de la tarifa para el mantenimiento de los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/02/1996, 26/12/1997, 11/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 16/06/2011, 16/06/2012); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 29/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

Fecha de expedición: 10 de diciembre de 2015

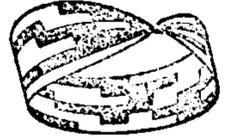
LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES

NAHANNY CANAL REYES



“ADHESIVOS PARA MADERA AUTORRETICULABLES
A TEMPERATURA AMBIENTE”

IMPI
INSTITUTO MEXICANO
DE LA PROPIEDAD
INDUSTRIAL



DESCRIPCIÓN

5

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es proteger el uso como adhesivos para madera de látex de copolímeros formados con unidades del monómero acetato de vinilo (VA), unidades de uno o varios monómeros acrílicos y unidades del monómero bifuncional isocianato de 3-
10 isopropenil- α,α -dimetilbencilo, TMI. El uso de monómeros acrílicos como el acrilato de butilo (BA) o el acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA) ayuda a disminuir la fragilidad del copolímero ya que funcionan como un plastificante interno del polímero. El TMI combina una insaturación vinílica con un grupo isocianato, -NCO, de tal manera que puede
15 reaccionar con el doble enlace para formar parte de un copolímero por un mecanismo de polimerización radicalica y, posteriormente, reaccionar a temperatura ambiente con el grupo -NCO para generar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Los látex vinil-
acrílicos funcionalizados tienen mejores propiedades de adhesión y de resistencia a la humedad. Por una parte, la reacción de los grupos -NCO del TMI con los grupos -OH presentes en la superficie de la madera ocasionan un incremento en la fuerza de la unión
20 adhesiva y por otra parte, la reacción entre los grupos -NCO presentes en el copolímero, ocasiona el entrecruzamiento a temperatura ambiente de las cadenas poliméricas y, en consecuencia, un notable incremento en la resistencia a la humedad de la unión adhesiva.

ANTECEDENTES

El consumo de látex poliméricos obtenidos mediante la técnica de polimerización en emulsión se incrementa día a día. Lo anterior se debe principalmente a las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, las cuales han promovido el cambio continuo de sistemas base solvente por nuevos productos base agua. La industria de los adhesivos es una de las más importantes aplicaciones para los látex de poli(acetato de vinilo), PVA, especialmente para la manufactura de productos de madera. Estos látex tienen como ventajas su bajo costo, sencillez en el proceso de aplicación y efectos ambientales mínimos, sin embargo, tienen como desventajas su fragilidad, por lo que requiere el uso de plastificantes en la formulación del adhesivo, y su baja resistencia a la humedad [L. Qiao, A.F. Easteal, C.F. Bolt, P.K. Coveny and R.A. Franich, *Pigment & Resin Technol.* 2000, 29, 152].

El isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, TMI, es un monómero bifuncional que combina una insaturación vinílica con un grupo isocianato, $-NCO$, de tal manera que puede reaccionar con el doble enlace para formar un copolímero y, posteriormente, reaccionar con el grupo $-NCO$ para generar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas [S. Mohammed, E.S. Daniels, A. Klein and M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 61, 911; R.W. Dexter, R. Saxon and D.S. Fiori, *J. Coat. Tech.* 1986, 58, 43]. Mohammed y col.⁽⁷⁾ prepararon películas a partir de látex del terpolímero formado por metacrilato de metilo, acrilato de butilo (BA) y TMI, encontrando que sus propiedades mecánicas fueron mejores [S. Mohammed, E.S. Daniels, L.H. Sperling, A. Klein and M.S. El Aasser, *J. Appl. Polym.*

Sci. 1997, 66, 1869]. El mecanismo mediante el cual ocurre el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas ha sido estudiado por varios grupos de investigación, quienes proponen la formación de una unión tipo urea por la reacción entre un grupo –NCO y la amina resultante de la hidrólisis de otro grupo –NCO [S. Mohammed, E.S. Daniels, A. Klein and M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 61, 911; P.A. Lovell and J. Yoon, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2005, 44, 1041; P.A. Lovell and J. Yoon, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2005, 44, 1065.]

El TMI también ha sido utilizado para funcionalizar polímeros que puedan funcionar como compatibilizantes en mezclas de polímero con partículas de madera. Trejo-O'Reilly y col. modificaron superficialmente fibras de celulosa mediante la reacción de los grupos –OH en la superficie de las fibras con los –NCO de copolímeros de TMI con estireno [J.A. Trejo-O'Reilly, J.Y. Cavaille and A. Gandini, *Cellulose* 1997, 4, 305; J.A. Trejo-O'Reilly, J.Y. Cavaille, M. Paillet, A. Gandini, P. Herrera-Franco and J. Cauich, *Polymer Composites* 2000, 21, 65]. Por otra parte, Guo y col. lograron mejorar la adhesión interfacial en mezclas de polipropileno (PP) con polvo de madera utilizando como agente compatibilizante PP injertado con TMI [C.G. Guo and Q.W. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109, 3080].

Con base en lo anteriormente expuesto, el objeto de la presente invención es proteger el uso como adhesivos para madera de látex de copolímeros de acetato de vinilo (VA) con monómeros acrílicos, como pudiera ser el acrilato de butilo (BA), funcionalizados con TMI. Los látex vinil-acrílicos funcionalizados tienen mejores propiedades de adhesión y de resistencia a la humedad. Por una parte, la reacción de los grupos –NCO del TMI con los

grupos -OH presentes en la superficie de la madera ocasiona un incremento en la fuerza de la unión adhesiva y por otra parte, el entrecruzamiento originado por la reacción entre los grupos -NCO de diferentes unidades de TMI presentes en el copolímero, ocasiona un notable incremento en la resistencia a la humedad de la unión adhesiva.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se prepararon diferentes látex, mediante la copolimerización en emulsión de una mezcla de monómeros formada por diferentes proporciones de VA, uno o varios monómeros acrílicos y TMI, los cuales fueron evaluados como adhesivos para madera, encontrándose que la presencia de TMI mejoró sustancialmente las propiedades de adhesión y de resistencia a la humedad en las uniones adhesivas. Por una parte, la reacción entre los grupos -NCO del TMI y los grupos -OH en la superficie de las probetas de madera incrementó la fuerza adhesiva del polímero. Por otra parte, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas generado por el TMI incrementó la fuerza cohesiva del polímero. Además, el entrecruzamiento del polímero lo hizo más resistente al hinchamiento con agua.

El adhesivo para madera autorreticulable a temperatura ambiente está constituido por partículas de un copolímero formado por unidades del monómero acetato de vinilo, en un alcance que va del 30 al 90 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros utilizada en la reacción de copolimerización, unidades de uno o varios monómeros acrílicos como el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etilhexilo en un alcance que va del 5 al 65 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros y unidades del monómero bifuncional isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, TMI, en un alcance que va del 0.5 al 20 %

en peso con respecto a la mezcla total de monómeros. El látex puede ser preparado mediante polimerización por radicales libres utilizando un proceso de polimerización en emulsión, suspensión, miniemulsión, microemulsión o cualquier otro tipo de polimerización en heterofase que permita la obtención de partículas de polímero dispersas en agua. Para la estabilización de las partículas pueden utilizarse uno o varios surfactantes que pueden ser de tipo catiónico, aniónico, no iónico o polimérico, entre otros. Una vez obtenido el látex, éste puede ser formulado con la adición de diferentes cargas y aditivos como espesantes, fungicidas, modificadores del pH, entre otros, necesarios para incrementar su vida de anaquel y mejorar su aplicación en su uso final como adhesivo para madera. El adhesivo puede ser utilizado para unir cualquier tipo de madera o productos elaborados a base de fragmentos de madera o celulosa. Además, las diferentes reacciones químicas originadas por los grupos -NCO del TMI puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o ser aceleradas por el uso de calor, agentes catalizadores o radiofrecuencia, entre otros métodos.

15

Habiéndose descrito la invención de forma general, se describe a continuación un ejemplo de realización que sirve únicamente de ilustración de la forma de proceder y no pretende en ningún caso ser limitativo.

20 EJEMPLO 1

Se prepararon 3 látex mediante polimerización en emulsión con la adición en semicontinuo de una mezcla de monómeros formada por VA, BA y TMI, así como la adición, también

en semicontinuo, de un iniciador de tipo redox. La formulación empleada para la preparación de los látex se presenta en la Tabla 1.

5

Tabla 1. Formulación utilizada en la preparación de los adhesivos para madera autorreticulables a temperatura ambiente mediante la polimerización en emulsión en semicontinuo a 40°C.

Componente	Peso (g)
Surfactante (EF-800) ^a	10.00
VA	122.50
BA	122.50
TMI ^b	variable
Bicarbonato de sodio	0.50
Persulfato de potasio	1.25
Metabisulfito de potasio	1.25
Agua	250.00

^a Mezcla de sulfosuccinatos libre de alquilfenoles al 50% en peso en agua.

^b 0, 2 y 5% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros.

10

Los látex se utilizaron para unir probetas de madera de pino que se llevaron a una prensa donde se sometieron a una carga de 15 ton a 60 °C durante 15 horas. La fuerza necesaria para que fallara la unión adhesiva se determinó a una velocidad de prueba de 2 in/min y una separación de mordazas de 4 en una máquina universal con una celda de fuerza con

15

capacidad de 500 lbf. También se determinó el tiempo necesario para separar la unión adhesiva colocando las probetas en un baño de agua hirviendo.

Los resultados obtenidos indican que la presencia del TMI incrementó notablemente la resistencia a la humedad del polímero. Al sumergir en agua hirviendo las probetas de madera; aquéllas que fueron unidas con el copolímero que no contenía TMI se despegaron en un tiempo menor que 1 min, mientras que aquéllas unidas con los copolímeros que contenían 2 y 5 % en peso de TMI, permanecieron sin despegarse por más de 150 h. En las pruebas de resistencia a la tensión se encontró un claro efecto directo de la concentración de TMI sobre la fuerza necesaria para despegar las probetas de madera (ver Figura 1).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

En la Figura 1 se presenta el efecto de la concentración de TMI en el copolímero sobre la resistencia a la ruptura de las uniones de adhesivo en probetas de madera de pino. En el eje de las X se presenta la cantidad de TMI expresado en % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros utilizados en la polimerización. En el eje de las Y se presenta la fuerza necesaria para romper las uniones adhesivas entre probetas de madera.

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficiente la invención, los autores consideran como una novedad y por lo tanto reclaman como de su exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

- 5 1. Un adhesivo para madera autorreticulable a temperatura ambiente útil para unir cualquier tipo de madera o productos elaborados a base de fragmentos de madera o celulosa caracterizado porque comprende de una dispersión acuosa de partículas de un copolímero formado por 30 al 90 % en peso de unidades del monómero acetato de vinilo; 5 al 65 % en peso de unidades de uno o varios monómeros acrílicos como
- 10 el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etilhexilo; y 0.5 al 20 % en peso de unidades del monómero bifuncional isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, TMI; además comprende de uno o varios agentes surfactantes de tipo catiónico seleccionado de bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de didodecildimetilamonio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio; de tipo aniónico
- 15 seleccionado de dodecil sulfato de sodio y el bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio; de tipo no iónico seleccionado de nonilfenol etoxilado con "n" moles de óxido de etileno, donde "n" debe ser mayor que 6, o de tipo polimérico seleccionado de poli(alcohol vinílico); donde la dispersión acuosa de las partículas de polímero opcionalmente comprende de diferentes cargas inorgánicas como el carbonato de
- 20 calcio, además de otro tipo de aditivos que funcionan como espesantes, fungicidas y modificadores del pH.

2. Proceso de obtención del adhesivo para madera autorreticulable a temperatura

ambiente descrito en la reivindicación 1 caracterizado porque es preparado mediante una técnica de polimerización por radicales libres en emulsión, suspensión, miniemulsión, microemulsión o cualquier otro tipo de polimerización en heterofase para la obtención de partículas de polímero dispersas en agua; y porque dicha reacción de polimerización se lleva a cabo utilizando un iniciador de tipo redox a una temperatura de reacción menor de 40°C para evitar la hidrólisis u otro tipo de reacciones no deseadas de los grupos isocianato, -NCO, del monómero bifuncional isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, TMI, ya que los grupos -NCO deberán permanecer activos al final de la polimerización para que la reticulación del adhesivo y la reacción entre los grupos -NCO del adhesivo y los grupos -OH de la madera ocurra hasta que el adhesivo haya sido aplicado para unir piezas de madera.

3. El adhesivo de la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero contiene acetato de vinilo entre el 30 y el 90 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros utilizada en la reacción de copolimerización.

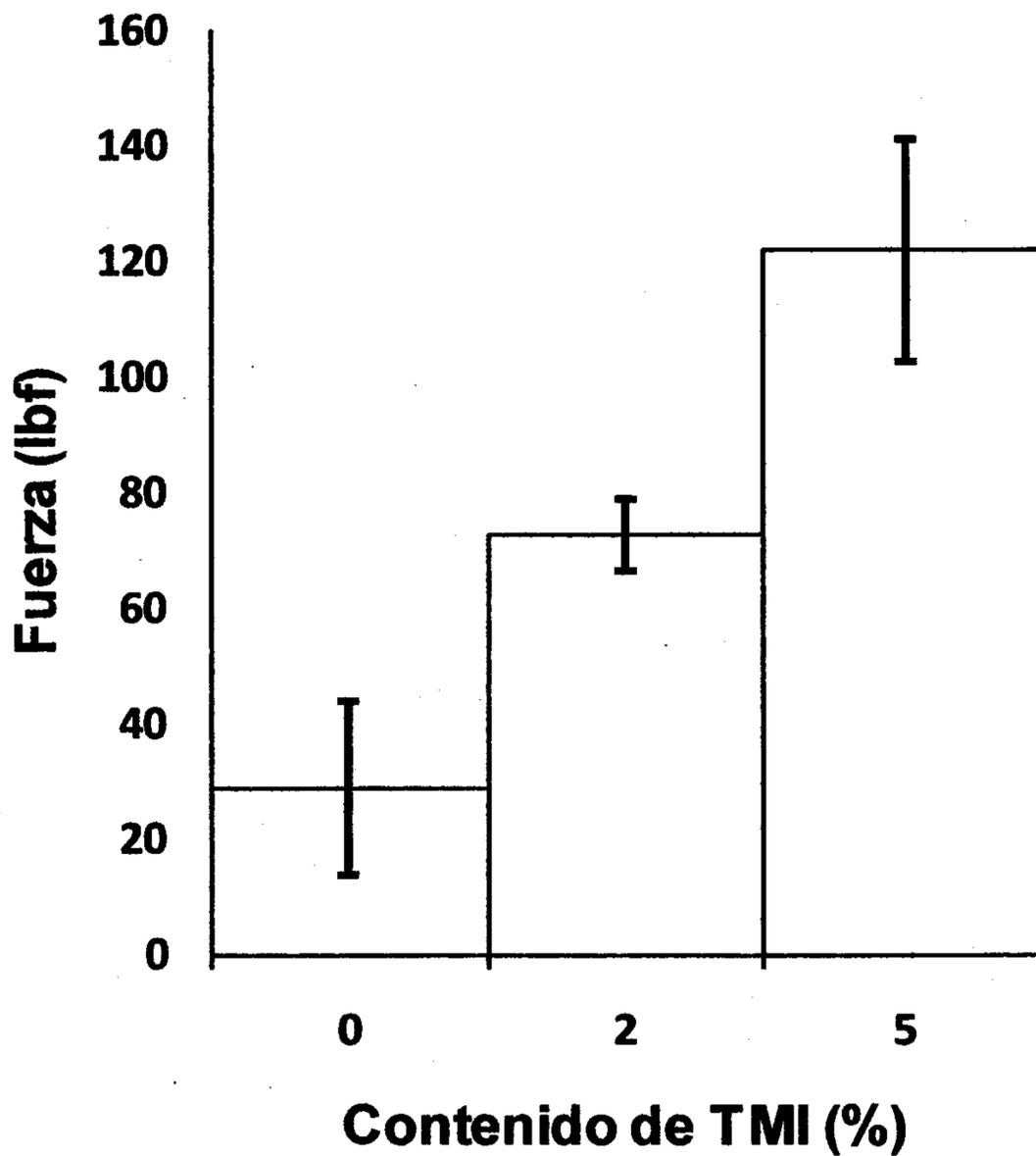
4. El adhesivo de la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero contiene un monómero acrílico como el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etilhexilo entre el 5 y el 65 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros.

5. El adhesivo de la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero contiene al monómero bifuncional TMI entre el 0.5 y el 20 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros.

6. El adhesivo de la reivindicación 1 caracterizado porque puede ser preparado mediante polimerización por radicales libres utilizando un proceso de polimerización en emulsión, suspensión, miniemulsión, microemulsión o cualquier otro tipo de polimerización en heterofase que permita la obtención de partículas de polímero dispersas en agua.
7. El adhesivo de la reivindicación 1 caracterizado porque las partículas de polímero pueden estar estabilizadas con un surfactante de tipo catiónico como el bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de didodecildimetilamonio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, de tipo aniónico como el dodecil sulfato de sodio y el bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio, de tipo no iónico como el nonilfenol etoxilado con "n" moles de óxido de etileno, donde "n" debe ser mayor que 6, o de tipo polimérico como el poli(alcohol vinílico).
8. El adhesivo de la reivindicación 1 caracterizado porque puede ser formulado con la adición de diferentes cargas y aditivos como espesantes, fungicidas, modificadores del pH.
9. El uso del adhesivo de la reivindicación 1 para unir cualquier tipo de madera o productos elaborados a base de fragmentos de madera o celulosa.
10. El uso de catalizadores químicos o energía en forma de calor o radiofrecuencia, entre otros métodos, para acelerar la reacción química de los grupos -NCO presentes en el polímero base del adhesivo de la reivindicación 1.

RESUMEN

5 Se protege el uso como adhesivo para madera autorreticulable a temperatura ambiente
constituído por partículas de un copolímero formado por unidades del monómero
acetato de vinilo, en un alcance que va del 30 al 90 %, unidades de uno o varios
monómeros acrílicos como el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etilhexilo en un
alcance que va del 5 al 65 % en peso monómeros y unidades del monómero bifuncional
10 isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, TMI, en un alcance que va del 0.5 al 20
% en peso, todos ellos con respecto a la mezcla total de monómeros. El adhesivo puede
ser preparado mediante polimerización por radicales libres utilizando un proceso de
polimerización en emulsión, suspensión, miniemulsión, microemulsión o cualquier otro
tipo de polimerización en heterofase que permita la obtención de partículas de polímero
15 dispersas en agua. Las partículas de polímero pueden ser estabilizadas con uno o varios
tipos de surfactante.



5

Figura 1.