



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 761**

51 Int. Cl.:
C09J 131/04 (2006.01)
C09J 7/04 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06706785 .0**
96 Fecha de presentación : **09.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1856222**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **Adhesivo de engomado basado en una dispersión polimérica que contiene materiales de relleno.**

30 Prioridad: **08.03.2005 DE 10 2005 010 446**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.09.2011

73 Titular/es: **HENKEL AG & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Sommer, Oliver;**
Buxhofer, Horst;
De Calmes, Nicolas;
Gossen, Ralf;
Kotthoff, Sebastian;
Wolter, Hans-Jürgen y
Abrahams-Meyer, Ethel

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 364 761 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 de engomado basado en una dispersión polimérica que contiene materiales de relleno

La invención se refiere a un adhesivo de engomado o engomador que contiene material de relleno y se basa en una dispersión polimérica estabilizada con coloides protectores, de manera que ésta ha sido polimerizada en presencia de partículas de material de relleno orgánicas o inorgánicas.

5 De la DE 199 51 803 se conoce un adhesivo a base de una dispersión de acetato de polivinilo, que se emplea como adhesivo de engomado. Se trata, sin embargo, de un adhesivo que consta de una dispersión estabilizada de PVAc y de un coloide protector a base de éster de almidón no iónico, así como de alcohol de polivinilo y al menos una sustancia tensoactiva. En particular se ha descrito la acción o el efecto positivo del alcohol de polivinilo en la polimerización. Además se pueden emplear diferentes aditivos disueltos o dispersados. No se ha descrito la adición de pigmentos o de materiales de relleno.

10 Además de la DE 33 23 871 se sabe que se pueden emplear sustancias adhesivas a base de una dispersión polimérica acuosa, fabricada a base de ésteres de vinilo y otros compuestos etilénicamente insaturados, en presencia de ésteres de almidón como coloide protector. La polimerización en presencia de pigmentos o materiales de relleno no se ha descrito. Se describen dispersiones altamente viscosas que también se pueden incorporar al mezclador. Estas dispersiones se emplean para fabricar cola vegetal o engrudo en polvo redispersable. No se ha descrito una aplicación como adhesivo de engomado rehumectable.

15 De la DE 199 59916 se conoce una dispersión polimérica, que se puede emplear como adhesivo en la fabricación de muebles o bien como medio de revestimiento superficial. Se trata de una dispersión polimérica que contiene material de relleno, en la que se ha polimerizado al menos un polímero orgánico en presencia de partículas de material de relleno, que presenta un cociente determinado de tamaños de partícula de las partículas de material de relleno frente a las partículas poliméricas. El polímero se polimeriza en presencia de otro polímero soluble en agua y para ello se emplean especialmente alcoholes de polivinilo. Los ejemplos presentan como coloide protector solamente el alcohol de polivinilo. No se ha descrito una aplicación de estas dispersiones poliméricas como adhesivos de engomado rehumectables.

20 Un requisito para los adhesivos de engomado es que estos puedan ser fabricados básicamente con materias primas disponibles a bajo precio, de manera que las propiedades requeridas como el comportamiento del bloque, el brillo, el tiempo de secado o fraguado puedan mantenerse después de la rehumectación. Los inconvenientes por la mezcla de partículas poliméricas y materiales de relleno en el sector de los adhesivos de engomado demuestran que las capas de adhesivo secadas son irregulares y pierden el brillo requerido. Además se fabrican dichas sustancias adhesivas con componentes admitidos en la legislación alimenticia. Además es importante transferir las dispersiones poliméricas con pigmentos o materiales de relleno a una forma estable de almacenamiento.

25 El cometido de la presente invención consiste en lograr un adhesivo de engomado que presente las propiedades necesarias de un adhesivo de engomado como la resistencia del bloque, capacidad transformadora, brillo, tiempo de secado después de la rehumectación, se fabrique a un precio económico y tenga una forma de dispersión estable durante el almacenamiento.

30 El cometido se resuelve mediante un adhesivo de engomado que contenga una dispersión polimérica acuosa con material de relleno que incluya agua, al menos un material de relleno, al menos un (co)polímero a base de monómeros olefinicamente insaturados, que se caracterice por que el (co)polímero en presencia de un derivado de éter de almidón y/o un derivado de éter de celulosa ha sido polimerizado como coloide protector en presencia del material de relleno.

35 Por engomado se entiende el revestimiento del material soporte con un adhesivo reactivable con agua. El material soporte es en general un producto que absorbe agua, en particular de papel o cartulina. Se puede emplear, por ejemplo, como sellos, como sobres, como etiqueta, como tira adhesiva etc. Sobre el material soporte se aplica el adhesivo de engomado en forma líquida e inmediatamente se seca. Por lo que pierde su adhesividad. Solamente al humedecerlo con agua vuelve a ser adhesivo. Los adhesivos de engomado se basan normalmente en, por ejemplo, glutina o derivados de almidón (dextrina). Pero también se conocen adhesivos a base de polímeros totalmente sintéticos, por ejemplo, de alcohol de polivinilo o de acetato de polivinilo.

40 El objetivo de la invención es una dispersión adhesiva que se empleará como adhesivo de engomado, en la que el polímero se fabrica en presencia de materiales de relleno y coloides protectores. Otro objetivo de la invención es un método para fabricar dispersiones adhesivas acuosas estables que contienen material de relleno mediante la polimerización de monómeros en presencia de materiales de relleno.

La dispersión adhesiva conforme a la invención contiene materiales de relleno inorgánicos y/o materiales de relleno orgánicos e incluso mezclas de distintos materiales de relleno. Como materiales de relleno en el ámbito de la presente invención son adecuados todos los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos, que tienen un tamaño de partícula entre 0,05 y 10 μm , por ejemplo de 0,1 hasta 5 μm , o bien de 0,2 hasta 4 μm . Por materiales de relleno se entienden los pigmentos coloreados, mientras estos no sean solubles en la fase acuosa.

Por el concepto "tamaño de partícula" se entiende el valor conocido como "d50", es decir el valor en el cual aproximadamente el 50% de las partículas presentan un diámetro más pequeño y aproximadamente un 50% de las partículas presentan un diámetro más grande. Para determinar este valor se emplea un método de medición que se basa en el principio de la difracción. Los datos indicados para los tamaños de partícula se refieren a las mediciones con el aparato MASTERSIZER 2000 de Firma Malvern Instruments.

Como materiales de relleno son adecuados, por ejemplo, las sustancias inorgánicas en el ámbito de la presente invención, que son inertes frente al polímero orgánico así como durante el proceso de fabricación de la dispersión polimérica que contiene material de relleno en las condiciones de reacción allí dominantes. Ejemplos de materiales inorgánicos adecuados son los silicatos de aluminio, por ejemplo, andalucita, sillimanita, cianita, mullita, pirofillita o imogolita. Además son adecuados los compuestos a base de silicatos de calcio o aluminio sódico. Son asimismo adecuados los minerales como la tierra de diatomeas, la harina de cuarzo, el gel de sílice, sulfato de bario, óxidos metálicos como el óxido de zinc, el dióxido de titanio, la zeolita, calofilita, leucita, feldespato potásico, biotita, el grupo de soro-, ciclo-, ino-, filo- y tectosilicatos, el grupo de sulfatos difícilmente solubles como el yeso, anhidrita o sulfato de bario, así como los minerales de calcio como el talco o la creta. Los materiales inorgánicos mencionados se pueden emplear solos en el ámbito de la presente invención, es decir como un tipo único de partículas de material de relleno. Sin embargo, también es posible emplear una mezcla de dos o más de las partículas de material de relleno mencionadas.

Además como materiales de relleno en el ámbito de la presente invención son adecuados los materiales de relleno orgánicos en forma de partículas sólidas, en cuya presencia puede transcurrir la polimerización. Los materiales de relleno orgánicos adecuados son, por ejemplo, el acetato de polivinilo y copolímeros; poliestireno y copolímeros; poliolefinas a base de etileno, propileno, buteno; poliacrilonitrilo, éster de poli(met)acrilato, maleinato de polidialquilo y sus copolímeros.

En una configuración preferida de la invención la dispersión polimérica que contiene un material de relleno conforme a la invención contiene materiales de relleno inorgánicos como la creta, el yeso como la anhidrita, un semihidrato o dihidrato, la harina de cuarzo, el gel de sílice, la tierra de diatomeas, el talco o los silicatos de capa.

Los materiales de relleno que se emplean en el ámbito de la presente invención pueden presentar superficies lisas, rugosas o porosas, pero prefieren una superficie rugosa o bien porosa.

Una configuración especial de la invención emplea materiales de relleno que presentan una forma tipo placa de las partículas del material de relleno. Por "forma tipo placa" se entiende, que el diámetro longitudinal y transversal de cada partícula es básicamente mayor que el grosor de la partícula. Por ejemplo, la relación entre grosor: diámetro es como máximo de 1:3, preferiblemente de 1:10.

La cantidad de materiales de relleno en la dispersión adhesiva conforme a invención debe ser del 1 hasta el 40% en peso, preferiblemente del 5 hasta el 20% en peso.

Otro componente necesario de la dispersión polimérica conforme a la invención que contiene material de relleno es el coloide protector, en cuya presencia se polimeriza el polímero no soluble en agua junto con el material de relleno. Se trata por tanto de un éter de almidón y/o de celulosa o bien de sus derivados, por ejemplo, modificados por la oxidación, esterificación, eterización, disgregación. Ejemplos de ello son los almidones de éter de hidroxialquilo, las hidroxialquilcelulosas, las carboxialquilcelulosas, los almidones de éter de carboxialquilo, las dextrinas o las hidroxialquildextrinas. Estas se pueden utilizar solas o en mezcla. En particular son adecuados los coloides protectores no iónicos, entre los que se destacan preferiblemente los derivados de almidón.

Como derivados de almidón no iónicos se cuestionan en particular los almidones de éter de hidroxialquilo, por ejemplo, los almidones de éter de hidroxietilo, éter de hidroxipropilo y éter de hidroxibutilo. Los grupos alquilo contienen en general 2 hasta 8, en particular 2 hasta 4 átomos de C. Como productos de partida para los mencionados derivados de almidón se pueden emplear tanto almidones nativos como también almidones desintegrados por una hidrólisis ácida como las dextrinas. la elección del producto de partida puede variar en límites amplios. Así se pueden emplear prácticamente todos los almidones de origen vegetal, por ejemplo, los de maíz, trigo, patatas, tapioca, arroz, sagú y mijo. EL grado de sustitución de los grupos OH no es decisivo para el éxito del método, por lo que muchas veces es suficiente con 2, pero pueden reaccionar un número superior de grupos OH por unidad de azúcar. Dichos productos se encuentran en el comercio y pueden ser seleccionados por el técnico según sus características.

Además el alcohol de polivinilo puede encontrarse también como componente adicional en una cantidad del 0 hasta del 20% en peso como coloide protector en la dispersión durante la polimerización. Sin embargo es preferible conforme a la invención que el contenido sea bajo. Lo más preferible es que la dispersión adhesiva esté libre de alcohol de polivinilo. En posteriores fases del proceso no se debe añadir ningún alcohol de polivinilo al adhesivo.

5 Preferiblemente se emplean éteres de almidón no iónicos como únicos coloides protectores y ciertamente en una cantidad del 0,5 hasta del 35% en peso, preferiblemente del 3 al 20% en peso, en particular del 7 al 30% en peso respecto a la dispersión adhesiva.

10 De acuerdo con la invención en la dispersión adhesiva existe un (co)polimerizado de monómeros olefínicamente insaturados, que se obtiene por polimerización en presencia del material de relleno. En particular son adecuados los (co)polímeros insolubles en agua, que se obtienen por la polimerización radical de los monómeros insaturados, como, por ejemplo, los polímeros de éster de vinilo como homopolímeros o copolímeros, el éster de ácido poliacrílico o el éster de ácido polimetacrílico o los copolímeros. Otros monómeros copolimerizables diferentes pueden estar contenidos pero no se emplean monómeros halogenados.

15 Se tienen en cuenta al menos los monómeros presentes en un grupo insaturado etilénicamente para el copolímero de monómeros polimerizables radicalmente, como por ejemplo el etileno; los monómeros aromáticos de vinilo, como el estireno, α -metilestireno o bien toluol de vinilo; ésteres de alcohol de vinilo y ácidos monocarboxílicos C_2 hasta C_{18} , como el acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo; ésteres de preferiblemente ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados α,β -monoetilénicamente que presentan 3 hasta 6 átomos de C, como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico con C_1 hasta C_{12} -alcanoles, como el éster metílico, etílico, n-butílico, -iso-butílico y 2-etilhexílico de ácido acrílico y metacrílico, el éster dimetílico del ácido maleico o bien el di-n-butiléster de ácido maleico o los ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados de nitrilos, como el acrilonitrilo. Los monómeros pueden estar presentes en pequeñas cantidades que al menos presenten otro grupo funcional, como un grupo epoxi, hidroxilo, n-metilol o bien al menos dos dobles enlaces insaturados etilénicamente no conjugados.

20 Como (co)polímeros preferidos se emplean los ésteres de vinilo de dichos monómeros insaturados olefínicamente, que se pueden fabricar mediante una polimerización por emulsión o suspensión. Se trata, por ejemplo, de monómeros de éster de vinilo de ácidos carboxílicos C_2 hasta C_{12} lineales o ramificados. Se pueden emplear homopolímeros o copolímeros. Los copolímeros adecuados pueden constar de acetato de vinilo y de un 25 hasta un 50% en peso respecto a los monómeros, de al menos un mono- o di-éster de ácido fumárico, maleico, itacónico, crotónico, acrílico y/o metacrílico, donde el grupo alquilo puede ser ramificado o no ramificado y puede contener 4 hasta 18, en particular 4 hasta 8 átomos de C. Los grupos alquilo preferidos son, por ejemplo, los radicales butilo, etilhexilo o bien octilo.

30 También se emplean terpolímeros de los comonómeros anteriormente mencionados. El tercer comonómero se emplea en una cantidad de hasta 10, preferiblemente 0,1 hasta un 2% en peso, respecto a todos los comonómeros.

40 Los métodos adecuados para la polimerización de la emulsión se describen por ejemplo en "Comprehensive Polymer Chemistry", 4, 171-218 o bien en DE-OS 33 23 851. La polimerización se debe realizar de manera que se obtenga un contenido en materia sólida de la dispersión polimérica que contiene material de relleno de polímero, material de relleno y coloide protector entre el 45 y el 70% en peso, preferiblemente entre el 50 y el 65% en peso, en particular entre el 55 y el 60% en peso. El acetato de polivinilo se puede fabricar según el método de suspensión o polimerización de la emulsión, donde se prefiere la polimerización de la emulsión. EL experto conoce bien las condiciones del método.

45 Según las propiedades deseadas de las partículas de polímero y del tipo de fabricación el porcentaje de polímeros en la dispersión adhesiva total oscila entre un 5 y un 60% en peso. En una configuración preferida de la invención el porcentaje oscila entre un 10 y un 35% en peso.

50 En otra configuración preferida de la invención la dispersión contiene hasta un 20% en peso de aditivos respecto al total de dispersión adhesiva. Entre los aditivos se encuentran, por ejemplo, estabilizadores, antiespumantes, antioxidantes, fotoestabilizadores, distribuidores de pigmentos, humectantes, reguladores de pH, plastificantes y otros. También se pueden añadir aditivos que cumplan requisitos especiales, por ejemplo, colorantes, aromatizantes, biocidas, etc,

55 Por ejemplo el adhesivo de engomado conforme a la invención puede contener como aditivo incluso hasta un 10, en particular un 1 hasta un 5% en peso respecto a la dispersión adhesiva, de al menos una sustancia higroscópica. Por ello se entiende una sustancia que en el almacenamiento en condiciones normales atrae la humedad del aire hasta un determinado equilibrio. Se trata preferiblemente de sustancias orgánicas como, por ejemplo, el azúcar, la glicerina o el polietilenglicol.

60

- Además el adhesivo de engomado conforme a la invención puede contener como aditivo incluso un 0,01 hasta un 10% en peso, respecto a la dispersión adhesiva, de al menos una sustancia tensoactiva. Por ello se entienden sustancias que reducen la tensión superficial hacia el agua, como los antiespumantes, tensoactivos, humectantes. En general contienen grupos hidrófilos e hidrófobos, en particular lipófilos. Una parte de las sustancias tensoactivas se puede añadir antes de la polimerización. Estas servirán para la humectación, para evitar la formación de espuma, así como para estabilizar la proporción no soluble en agua de polímeros y materiales de relleno. Pueden contener tensoactivos aniónicos, no iónicos o anfólicos, o bien mezclas de dos o más de los mismos.
- 5 Ejemplos de tensoactivos aniónicos adecuados son el sulfato de alquilo, sulfato de éter de alquilo, alquilarilo, así como los sulfatos de éter de alquilfenol, de alcohol graso, de éter de alcohol graso, los sulfonatos, en particular, el sulfonato de alquilo, sulfonato de alquilarilo, taururos, éster y semiéster de ácido sulfosuccínico, que pueden ser asimismo etoxilados, sales alcalinas y de amonio de ácidos carboxílicos, por ejemplo de ácidos grasos, ésteres parciales de ácido fosfórico y sus sales alcalinas y de amonio.
- 10 Ejemplos de tensoactivos anfólicos son los aminoácidos sustituidos de cadena larga como las sales de ácido N-alquilo-di(aminoetil)glicina o de N-alquil-2-aminopropiónico, las betaínas como las sales de N-(3-acilamidopropil)-N,N-dimetilamonio o bien betaina de alquilimidazolio
- 15 Ejemplos de tensoactivos no iónicos son el éter de alquilpoliglicol, éter de alquilarilpoliglicol, éter de poliglicol de alcohol graso, aductos EO/PO de alcohol graso y aductos de EO/PO de alquilfenol, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO), preferiblemente aquellos con 8 hasta unas 50 unidades PO, productos de adición de alquilaminas, ácidos grasos y ácidos resínicos, poliglucósidos de alquilo con radicales alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con un promedio de 8 hasta unos 24 átomos de C y un radical oligoglucosídico, sustancias naturales y sus derivados como lecitina, lanolina o sarcosina, grupos polares que contiene órgano(poli)siloxanos lineales, en particular aquellos con grupos alcoxi con hasta 10 átomos de C y hasta unos 50 grupos EO o bien PO.
- 20 En una configuración preferida de la invención la dispersión polimérica conforme a la invención contiene como tensoactivo no iónico, por ejemplo, fenoletoxilatos de nonilo, fenoletoxilatos de octilo, etoxilatos de alcohol graso C12/14, cetiletoxilatos de oleilo, etoxilatos de alcohol graso-C16/18, etoxilatos de cetilestearilo, triglicéridos etoxilados, monolaurato de sorbitán, monooleato de sorbitán, monooleato de sorbitán-30EO, monoestearato de sorbitán-30EO o bien una mezcla de dos o más de los mismos.
- 25 En una configuración preferida de la invención la dispersión polimérica que contiene material de relleno tiene al menos un tensoactivo aniónico o bien no iónico, por ejemplo con un peso molecular inferior a 600.
- 30 La dispersión polimérica conforme a la invención puede contener sustancias tensoactivas en una cantidad del 0,1 hasta aproximadamente el 10% en peso, por ejemplo del 0,2 hasta el 5,0% en peso, respecto a la dispersión adhesiva completa, en particular del 0,5 hasta el 4,0% en peso.
- 35 Como otros aditivos existen plastificantes como por ejemplo, ésteres como el éster del ácido abietínico, éster del ácido adipínico, éster del ácido azelaínico, éster del ácido benzoico, éster del ácido butírico, éster del ácido acético, éster de ácidos grasos superiores, éster con grupos OH o ácidos grasos epoxidados, éster de ácido graso y grasas, éster de ácido glucólico, éster de ácido fosfórico, éster de ácido ftálico, éster de ácido propiónico, éster de ácido sebácico, éster de ácido sulfónico, éster de ácido tiobutírico, éster de ácido trimelítico, éster de ácido cítrico, éter de polietileno o polipropilenglicoldialquilo, como el éter dimetilico o dietílico de dietilenglicol o dipropilenglicol, triacetato de glicerina así como mezclas de dos o más de los mismos. Son especialmente adecuados los ésteres asimétricos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, difuncionales.
- 40 La dispersión adhesiva conforme a la invención puede contener como aditivos hasta un 2% en peso, preferiblemente hasta un 1% en peso de estabilizadores UV. Como estabilizadores UV son especialmente adecuados los llamados Hindered Amine Light Stabilisators (HALS)
- 45 La dispersión polimérica que contiene material de relleno se fabrica mediante un proceso de polimerización de la emulsión. Con esta finalidad se ha creado inicialmente una dispersión de partículas de material de relleno en agua.
- 50 Por ejemplo se fabrica inicialmente una solución acuosa de un tensoactivo/emulgente. A esta solución se añaden inicialmente una solución acuosa de un tensoactivo/emulgente. A esta solución se añaden uno o varios derivados de éter de almidón y/o de éter de celulosa. Esta solución o dispersión se homogeniza y para ello se requiere su calentamiento.
- 55 Como siguiente etapa del proceso tiene lugar la dispersión de las partículas de material de relleno. Para ello se dispersan las partículas de material de relleno en la solución ya mencionada, de forma que la dispersión se va agitando
- 60

5 hasta que se consigue una distribución lo más amplia posible de los aglomerados de material de relleno. La dispersión se puede llevar a cabo mediante un agitador de régimen rápido, como un disolvedor. En caso de necesidad la distribución de aglomerados puede verse influida por la temperatura, la velocidad de agitación o el tensoactivo empleado. Midiendo la distribución del tamaño de partículas se puede controlar la dispersión completa. Sin embargo, también es posible otra forma de disgregación de los eventuales aglomerados de partículas de material de relleno en las partículas primarias o básicas en el ámbito del proceso conforme a la invención. Por ejemplo, la distribución de aglomerados por medio de ultrasonidos o procesos electrocinéticos.

10 Cuando se tiene una dispersión suficiente de las partículas del material de relleno a continuación se realiza la polimerización de la emulsión. Para ello por ejemplo se añade una parte de los monómeros y tras añadir una parte de los iniciadores se inicia la polimerización por calentamiento. Controlando la temperatura de la reacción se van añadiendo gota a gota el resto de monómeros y de la mezcla del iniciador.

15 Como iniciadores de la polimerización para la polimerización de la emulsión acuosa radical preferida son especialmente adecuados todos aquellos que desencadenan una polimerización de la emulsión acuosa radical en la presencia del material de relleno. Puede tratarse de iniciadores orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, peróxidos orgánicos, como el hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxido de cumol, peróxido de butilo o di-cumilo, peróxido de benzoilo; peróxidos inorgánicos como el peroxodisulfato de sodio o potasio, ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, percarbonato de sodio o potasio; azocompuestos como el diazo-bis-isobutironitrilo o el dicloruro de azo-bis(aminopropilo). Asimismo son también adecuados los iniciadores redox, es decir sistemas que constan de medios de oxidación y reducción, por ejemplo, peroxosulfatos/metabisulfatos, peroxosulfatos/tiosulfatos o peróxido/tiosulfatos orgánicos.

25 En un ámbito de una configuración preferida de la invención se emplean como inhibidores de la polimerización solubles en agua el peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio. La cantidad de iniciador de polimerización empleada se encuentra entre el 0,05 y el 2,0% en peso, respecto a la dispersión polimérica que contiene material de relleno.

30 Para conseguir una reacción total y reducir el contenido en monómeros residuales se puede añadir al final de la reacción un iniciador distinto y elevando la temperatura se lleva a cabo una etapa posterior a la reacción.

A la dispersión polimérica así creada se podrán añadir otros aditivos o bien tras el enfriamiento o en el calentamiento. Estos se pueden elegir para influir en determinadas propiedades del adhesivo de engomado preparado.

35 Según el método de fabricación se obtiene una dispersión estable en el almacenamiento, que se puede emplear como adhesivo de engomado. La dispersión adhesiva conforme a la invención debe presentar una viscosidad inferior a 15000 mPas, en particular entre 2000 y 7500 mPas conforme a ISO 2555, Brookfield RVT, husillo 4, 25°C. Esta dispersión debe ser estable durante un periodo de tiempo de 8 semanas, es decir, no pueden aparecer partículas (material de relleno) depositadas en el suelo.

40 El adhesivo de engomado conforme a la invención se caracteriza por un secado rápido en su aplicación al sustrato. Resulta sorprendente que de lugar a una película brillante. Esta tiene una buena resistencia de bloque y presenta una activación rápida – incluso a temperaturas de secado superiores a 160°C – tras la humectación así como después de una adherencia intensiva.

45 La dispersión adhesiva del engomado conforme a la invención posee una viscosidad adecuada y por tanto una buena capacidad transformadora. En el manejo del sustrato revestido la capa adhesiva aplicada presenta una buena seguridad en su funcionamiento en las máquinas de ensobrado al cerrar los sobres, puesto que rápidamente se activa con la humedad. El resto de propiedades no se ve alterado. La imagen plana de un papel de prueba con un grosor de 40 µm de lámina adhesiva es buena.

50 La invención se aclara ahora con ayuda de los siguientes ejemplos:

Las propiedades se han averiguado del modo siguiente:

- 55 - la viscosidad se medía según Brookfield conforme a ISO 2555 en las siguientes condiciones: RVT, husillo 4, 20 giros/min, 25°C
- el contenido en cuerpos sólidos se determinaba según DIN 53189, método C, después de 3 horas a 105°C
- 60 - una película de 40 µm de grosor se aplica sobre un papel de carta y se seca a temperatura ambiente. La lámina adhesiva secada a temperatura ambiente se expone además a temperaturas de 150-200°C durante 10 segundos.

Para determinar la humectabilidad se ha pasado una esponja húmeda por la lámina adhesiva y se ha evaluado visualmente el comportamiento de humectación.

- Para determinar el bloqueo inicial se aplica con una rasqueta una película de 40 µm de grosor sobre papel de escribir y se deja secar en condiciones ambientales durante 24 horas. Los trozos de papel se apilan, unos con el revestimiento y otros sin revestimiento. EL montón de papeles debería constar de 15 papeles revestidos y 15 no revestidos y una cartulina al principio y otra al final del montón. Este montón se almacena a 40°C y a una humedad relativa del 70% y se carga con un peso de 1 kg. Al cabo de 48 horas se retira el peso y se observa el bloqueo, es decir si los trozos de papel están pegados unos a otros. Si no se ha producido el bloque de un modo firme, las muestras se almacenan de nuevo a una humedad un 5% superior y durante otras 48 horas. Esta forma de proceder conduce al bloqueo.
- Para determinar el brillo se aplica una tira adhesiva de 40 µm de grosor con una rasqueta sobre el papel en la dirección del papel y se deja secar 24 horas. Se realiza una evaluación del brillo frente a una muestra comparativa.

Ejemplos:

Material	Ensayo I	Ensayo II	Ensayo III	Ensayo IV
1. Agua desionizada	22,2	24,0	24,0	24,0
2. Fosfato trisódico	0,05	-	-	-
2. Bicarbonato sódico	-	0,05	0,05	0,05
3. AVEDEX 36 LAC14	22,0	-	-	-
3. Solfarex A 55	-	12,0	12,0	12,0
4. Disponil AES 72	1,0	2,5	2,5	2,5
4. Arkopal N 100	-	2,0	2,0	2,0
5. Foamaster 223	0,05	0,05	0,05	0,05
6. Omyacarb 2 GU	10,0	10,0	10,0	-
6. Calcipore HM	10,0	10,0	10,0	10,0
7. Monómero de acetato de vinilo	19,0	19,0	19,0	19,0
8. Peróxido de hidrógeno	0,9	-	-	-
9. Persulfato potásico	-	0,15	0,15	0,15
10. Agua desionizada	3,5	4,25	4,25	4,25
11. Persulfato de amonio	0,25	0,1	-	0,1
11. Hidroperóxido de tert. butilo	-	-	0,1	-
12. Agua desionizada	0,15	0,3	0,3	0,3
13. Foamaster 223	0,05	0,05	0,05	0,05
14. Acido ascórbico	0,2	0,05	0,05	0,05
15. Agua desionizada	1,25	0,3	0,3	0,3
16. Sosa cáustica 50%	0,2	-	-	-
17. AVEDEX 48 MC1 4	4,25	-	-	-
18. AVEDEX 36 LAC 14	4,25	17,75	17,75	17,75
19. Poliglicol 200	0,8	0,75	0,75	0,75
19. Triacetato de glicerina	-	2,5	2,5	2,5
20. Azúcar	3,5	3,5	3,5	3,5
21. Foamaster 223	0,2	0,25	0,25	0,25

- 15 Avedex 36 LAC 14 Dextrina
- Avedex 48 MC 14 Dextrina
- Solfarex A 55 Éter de hidroxilo de dextrina
- Disponil AES 72 Tensoactivo a base de poliétersulfato de arilo/alquilglicol
- 20 Arkopal N 100 Tensoactivo a base de fenoles etoxilados
- Foamaster 223 Antiespumante a base de productos que reaccionan con silicona
- Omyacarb 2 GU Creta (d50 2,5 µm)
- Calcipore HM Creta (d50 0,65 µm)

25 Solución 1:
En un recipiente mezclador se colocan los componentes 1, 4 y 5 y se mezclan, el componente 2 se añade y a la solución frío se le va añadiendo el componente 3 y se homogeniza. En esta mezcla se añade y agita lentamente el componente 6 de manera que se consiga una dispersión satisfactoria y no precipite el material de relleno. Luego la mezcla se homogeniza y se agita durante una hora a unos 80°C.

30 Solución 2:
Los componentes 8 y 9 se añaden lentamente en frío (componente 10)

Solución 3:

Se mezclan los componentes 14 hasta 15.

Polimerización:

5 En un reactor precalentado se añade la solución 1 y se calienta. Luego se añade un 10% de componente 7 (monómero olefínico) a 72-82°C así como un 10% de la solución 2 (respecto a la cantidad total). Una vez ha iniciado la reacción de polimerización, se añade lentamente la cantidad residual de monómero y paralelamente a ello se añade la solución 2. La temperatura de reacción se mantiene entre 75 y 80°C.

10 Tras finalizar la dosificación del monómero y de la solución 2 se agita hasta que se excede el máximo de temperatura. Luego se añade lentamente una mezcla de componentes 11 y 12 a una temperatura inferior a 85°C. Transcurridos 10 minutos se añade la solución en un intervalo de 15 minutos. Con ello la temperatura de reacción asciende de nuevo a unos 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Luego la solución se enfría a unos 60°C. La reacción de polimerización ha finalizado.

15 **Dispersión adhesiva:**
A la solución de reacción todavía caliente se van añadiendo lentamente los componentes 16, 17, 18 uno tras otro y se agita durante 30 minutos. Luego se añaden los componentes 19, 20 y 21, se agita y se homogeniza y se enfría a una temperatura <30°C.

20

Material	Ensayo I	Ensayo II	Ensayo III	Ensayo IV
Cuerpo sólido	64,79%	67,1%	65,8%	67,0%
Valor de pH	5,7	6,3	6,4	6,3
Viscosidad (mPas)	3750	11500	10000	10500

Las sustancias adhesivas presentan una superficie lisa y brillante tras su aplicación sobre el papel y el periodo de secado. La rehumectabilidad es buena.

25 Se ha realizado una prueba o ensayo sobre el bloqueo. No se ha observado bloqueo para una humedad del 75%

La dispersión tiene una viscosidad algo inferior tras 8 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, sin que precipiten partículas de material de relleno.

30

35

40

45

50

55

REIVINDICACIONES

- 5 1. Adhesivo de engomado o engomador que contiene una dispersión polimérica acuosa con material de relleno y agua, al menos un material de relleno, al menos un (co)polímero a base de monómeros insaturados olefinicamente, **que se caracteriza por que** el (co)polímero es polimerizado en presencia de un derivado de éter de almidón y/o de un derivado de éter de celulosa como coloide protector en presencia de material de relleno.
- 10 2. Adhesivo de engomado conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** la dispersión polimérica está libre de alcohol de polivinilo.
3. Adhesivo de engomado conforme a una de las reivindicaciones 1 y 2, **que se caracteriza por que** el coloide protector es un derivado de almidón no iónico, en particular almidón o dextrina de hidroxialquilo.
- 15 4. Adhesivo de engomado conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **que se caracteriza por que** el (co)polímero es un homo- o copolímero de PVAc no soluble en agua.
- 20 5. Adhesivo de engomado conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **que se caracteriza por que** los materiales de relleno son materiales de relleno en forma de placas con un tamaño de partícula entre 0,1 y 5 µm.
6. Adhesivo de engomado conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** los materiales de relleno se encuentran en una cantidad del 1% en peso hasta del 40% en peso y los derivados de éter de almidón y/o de éter de celulosa en una cantidad del 3% en peso hasta del 30% en peso.
- 25 7. Utilización de una dispersión polimérica que contiene material de relleno como adhesivo de engomado para el revestimiento de papel, de manera que ésta contiene agua, al menos un material de relleno, al menos un (co)polímero así como si fuera preciso otros aditivos, donde el polímero se ha obtenido en presencia de un derivado de éter de almidón y/o de un derivado de éter de celulosa como coloide protector en presencia del material de relleno a través de una polimerización radical.
- 30 8. Método para la fabricación de un adhesivo de engomado acuoso conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **que se caracteriza por que** al menos un material de relleno pasa a una dispersión acuosa en presencia de un derivado de éter de almidón y/o de un derivado de éter de celulosa, a la que se han añadido monómeros e iniciadores y se lleva a cabo la polimerización, y antes o después de la polimerización se pueden haber añadido otros aditivos y sustancias adicionales.
- 35