

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 355**

51 Int. Cl.:
C08F 218/08 (2006.01)
C09J 131/04 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07013387 .1**
96 Fecha de presentación: **09.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1887018**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54 Título: **Dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos, procedimiento para su producción y utilización**

30 Prioridad:
08.08.2006 DE 102006037317

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2012

73 Titular/es:
**CELANESE EMULSIONS GMBH
FRANKFURTER STRASSE 111
61476 KRONBERG/TS., DE**

72 Inventor/es:
**Müller, Harmin;
Faust, Hans Uwe y
Schäfer, Martin**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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

ES 2 382 355 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos, procedimiento para su producción y utilización

El presente invento se refiere a nuevas dispersiones de copolímeros, constituidas sobre la base de ésteres vinílicos, que son apropiadas excelentemente para la formulación de pegamentos, a su producción así como a la utilización de estas dispersiones en pegamentos para la aplicación por toberas.

Los pegamentos en dispersión destinados al pegamiento de papel en la fabricación en cadena de cajas plegables, sobres de cartas, prospectos o cigarrillos, se aplican sobre el sustrato con frecuencia mediante una rueda segmentada giratoria, mediante un cilindro o por medio de un sistema de aplicación por toberas.

En los casos de estos modos de aplicación, en particular en el caso de la rueda segmentada giratoria y del cilindro, las impurezas debidas al pegamento, que son causadas por "salpicadura" o aplicación no precisa del pegamento, conducen a problemas en la fabricación. Si el pegamento llega a la cinta transportadora, esto puede conducir a adherencias del material producido, lo cual conduce a unos períodos de tiempo inactivos de la máquina, unidos con unos costosos trabajos de limpieza.

Es especialmente ventajosa la utilización de toberas, puesto que, por una parte, la geometría del producto que se ha de pegar puede ser adaptada con facilidad y, por otra parte, se puede ahorrar pegamento.

En el caso de la aplicación de un pegamento mediante un sistema de aplicación por toberas, aparecen ensuciamientos por el hecho de que en el transcurso del tiempo se forman unas deposiciones en forma de muñones de un pegamento secado junto al sitio de salida de la tobera y desvían al chorro de pegamento que sale desde la tobera. Esto tiene como consecuencia una fuerte variación en el caso de la precisión de la aplicación. Una variación en la precisión de la aplicación de cola conduce, como consecuencia de ello, a un ensuciamiento de la instalación o incluso a la parada de la misma.

En el caso de la aplicación de un pegamento mediante un sistema de aplicación por toberas, el pegamento es transportado mediante una bomba a través de un sistema cerrado de conducciones. En el extremo de sistema de conducciones se asienta una tobera con una válvula que se abre y cierra con rapidez. Puesto que las partes o piezas de papel que se han de pegar son transportadas sobre una cinta transportadora con una velocidad de movimiento muy alta, que hoy en día es de 100 a 800 m/min, la válvula debe poseer un corto periodo de tiempo de cadencia. Si se quisiera aplicar, por ejemplo en el caso de una velocidad de la cinta de 100 m/min, una capa de puntos puntos con un punto/cm, entonces se aplican por segundo 166 puntos. El periodo de tiempo de apertura de la válvula está situado por lo tanto aquí en la región de < 6 milisegundos (ms). En el caso de una velocidad de la cinta de 250 m/s, se aplican 415 puntos por segundo, lo cual corresponde a un periodo de tiempo de apertura de < 2,5 ms.

Los sistemas de aplicación por toberas con unas frecuencias de conmutación de hasta 1.000 / segundo constituyen hoy en día estado de la técnica. La alta frecuencia de cadencia de las válvulas de las toberas tiene como consecuencia que

- el pegamento es sometido en el interior de la tobera a unas fuerzas de cizalladura extremadamente altas, y
- por unidad de tiempo, p.ej. en el transcurso de una hora, se aplican más de 1.000.000 gotas individuales a través de una tobera.

Condicionado por la alta cizalladura del material y el corto periodo de tiempo, que se presenta para la formación de una gota individual mediante apertura y cierre de la válvula, al formarse gotas a la salida de la tobera pueden resultar gotas individuales más pequeñas, las denominadas "gotas satélites", que a causa de su alto número pueden causar a la salida de la tobera a lo largo del tiempo una acumulación de ensuciamientos en forma de muñones (la denominada acumulación = en inglés "dirt formation").

La cuestión de cómo de "limpia" se forma una gota en el caso de este proceso de extrusión, debería depender de las propiedades físicas y químicas de la dispersión, tales como por ejemplo la reología, la tensión superficial, la estabilidad frente a la cizalladura, el límite de fluencia y la elasticidad.

En el estado de la técnica se describen varios procedimientos para la aplicación de pegamentos a partir de toberas.

Así, el documento de solicitud de patente europea EP-A-523.589 describe un procedimiento para la aplicación de puntos de pegamento mediante toberas. Este documento describe un procedimiento selecto de aplicación así como un apropiado dispositivo para ello. Acerca de los pegamentos que se han de emplear, se encuentran solamente unas declaraciones generales, por ejemplo el empleo de pegamentos de acrilatos.

- 5 El documento EP-A-621.289 describe la utilización de dispersiones acuosas seleccionadas de copolímeros de ésteres vinílicos como pegamentos. Se trata de unos materiales polimerizados en emulsión con 1-10 % en peso de comonomeros reticulables térmicamente. Los copolímeros típicos son unos tipos constituidos sobre la base de acetato de vinilo, etileno y N-metilol-acrilamida. Como un modo posible de la aplicación del pegamento sobre el sustrato, se describe la aplicación por toberas.
- El documento EP-A-1.113.031 describe un procedimiento para la unión por pegamiento de pliegos de papel reunidos. El encolado puede efectuarse mediante una aplicación por toberas. Como pegamento se emplea una dispersión acuosa de un elastómero de poliuretano aniónico, modificado, por ejemplo un copolímero de acetato de vinilo, etileno y poliuretano.
- 10 El documento de solicitud de patente alemana DE-A-102 24 128 describe un procedimiento seleccionado para la aplicación por toberas de revestimientos sobre superficies. Como pegamentos posibles se recomiendan los más diferentes tipos, por ejemplo pegamentos fusibles, en solución y en dispersión.
- 15 En el documento EP-A-322.175 se describe la polimerización en emulsión de ésteres vinílicos estabilizados con poli(alcoholes vinílicos) eventualmente con otros comonomeros, tales como etileno, ácido acrílico o versatatos de vinilo, en presencia de medios de transferencia de cadenas seleccionados, miscibles con agua. Se recomienda el empleo de los productos como pegamentos, siendo un método de aplicación el de la aplicación por toberas.
- El documento de solicitud de patente británica GB-A-1.438.993 divulga unos copolímeros de acetato de vinilo y etileno, que son injertados con monómeros seleccionados. Los productos se recomiendan para el empleo como pegamentos fusibles, en solución y en dispersión, siendo un método de aplicación el de la aplicación por toberas.
- 20 En el documento EP-A-420.998 se describen unas suspensiones o emulsiones acuosas de pegamentos fusibles, que se derivan de acetato de vinilo y eventualmente de otros comonomeros, tales como etileno, coloides protectores y agentes emulsionantes, y que se han producido mediante la utilización de un agente iniciador soluble en los monómeros. Estos pegamentos son apropiados para la aplicación por atomización a través de toberas.
- 25 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-03/010.256 describe unos pegamentos fusibles solubles o dispersables en agua, que se producen mediante una copolimerización por injerto de unos monómeros olefinicamente insaturados seleccionados, entre otros, de ésteres vinílicos, sobre poli(óxidos de alquilenos). Como un método posible de aplicación se recomienda la aplicación por toberas.
- 30 En el documento EP-A-1.287.908 se describen unas dispersiones acuosas de polímeros para la aplicación por atomización o rociadura. Entre ellas se cuentan, entre otras, unas dispersiones de poli(acetato de vinilo) y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, que han sido estabilizadas por agentes emulsionantes o coloides protectores. No se divulgan más detalles acerca de los sistemas de pegamentos.
- 35 El documento EP-A-1.510.529 divulga un procedimiento para la producción de dispersiones poliméricas multimodales. En este caso se emplean unas mezclas de coloides protectores seleccionados. Las descritas dispersiones poliméricas tienen, con aproximadamente 20.000 mPa*s (a 21°C), unas viscosidades comparativamente altas y son inapropiadas para aplicaciones por toberas.
- 40 El documento DE-A-199 62 566 describe un procedimiento para la producción de dispersiones constituidas sobre la base de polímeros mixtos de ésteres vinílicos y ácido (met)acrílico, estabilizadas con poli(alcoholes vinílicos). En este caso se dispone previamente una parte de los monómeros y se lleva a cabo la polimerización a unas temperaturas de por lo menos 60°C. Las dispersiones obtenidas se pueden emplear en unión con agentes aglutinantes que fraguan hidráulicamente, como un agente aglutinante único para agentes de revestimiento y pegamentos o como agentes aglutinantes para materiales textiles y papel. A partir de las dispersiones se pueden producir por atomización unos polvos para dispersión redispersables. No se divulga el empleo de un pegamento para toberas que funcionan con rapidez. Del documento no se pueden deducir informaciones acerca de la distribución de los tamaños de partículas de las dispersiones. Sin embargo, basándose en los Ejemplos de producción hay que partir del hecho de que las dispersiones tienen los usuales cocientes de la media ponderada a la media numérica de los tamaños de partículas d_w/d_n , a saber situados manifiestamente por debajo de 2,5.
- 45 El documento WO-A-99/42.504 divulga un procedimiento para la producción de dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos, que están estabilizadas mediante un poli(alcohol vinílico) y un agente emulsionante seleccionado. El procedimiento está caracterizado por la adición dosificada de la mezcla de monómeros en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 67 y 80°C a unas velocidades seleccionadas de adición dosificada. Las dispersiones obtenidas se pueden emplear como agentes de revestimiento en el sector de la construcción. Tampoco de este documento se pueden deducir informaciones de ningún tipo acerca de la distribución de tamaños de partículas de las dispersiones. Sin embargo, en virtud de los Ejemplos de producción hay que partir del hecho de
- 50

que también estas dispersiones tienen los usuales cocientes de la media ponderada a la media numérica de los tamaños de partículas d_w/d_n .

El documento EP07013387 se refiere a un pegamento en dispersión constituido sobre la base de un copolímero de acetato de vinilo, que está caracterizado por una distribución de masas moleculares del polímero comprendida entre 10.000 y 300.000, y en particular por un período de tiempo de endurecimiento o respectivamente una velocidad de fraguado de menos que 10 segundos.

El documento EP1510529 se refiere a un procedimiento para la producción de dispersiones poliméricas multimodales, que se utilizan para la producción de pegamentos. Con el fin de tener una buena idoneidad para el empleo en máquinas, estas dispersiones deberían presentar, entre otras cosas, un alto contenido de materiales sólidos y una viscosidad muy pequeña.

Las dispersiones usuales en el comercio muestran, en condiciones definidas de laboratorio, después de dos horas, una acumulación de ensuciamiento junto a la tobera de más que 4 mm hasta llegar al ensuciamiento completo. En la práctica, esto quiere decir que en ciertas circunstancias se necesita múltiples veces por día una detención durante cinco minutos de la máquina para efectuar la limpieza de las toberas, con una correspondiente interrupción de la producción.

Además, el pegamento se debe de poder aplicar sobre unos sustratos que sean cada vez más difíciles de pegar, puesto que por ejemplo los envases para artículos de lujo, tales como bombones, perfumes o botellas de vino, son ennoblecidos mediante barnices brillantes. Tales barnices conducen a unas superficies hidrófobas, que son difíciles de pegar con los pegamentos habituales para usos en toberas.

Partiendo de este estado de la técnica, la misión del presente invento consistió en poner a disposición un pegamento en dispersión adaptado para el empleo en procedimientos de aplicación por toberas, que ya no presente las desventajas del estado de la técnica. El pegamento en dispersión conforme al invento posee unas propiedades químicas y físicas favorables, de manera tal que se muestra un comportamiento de acumulación significativamente más favorable; además, el pegamento en dispersión conforme al invento posee unas velocidades de fraguado que son comparables o incluso mejores que las de los productos hasta ahora empleados. El pegamento en dispersión conforme al invento se puede producir, además de ello, de tal manera que él pueda pegar también superficies difíciles de pegar, con un estado térmico simultáneamente alto.

Mediante el empleo del pegamento en dispersión conforme al invento se reducen considerablemente los períodos de tiempo de parada de las instalaciones, por ejemplo, en por lo menos un 50 %. También, en condiciones definidas de laboratorio, se debe efectuar una acumulación de ensuciamientos manifiestamente reducida, por ejemplo después de dos horas, una acumulación de ensuciamientos de < 3 mm.

El presente invento se refiere a una dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico, estabilizada con por lo menos un coloide protector combinado con por lo menos un agente emulsionante, que tiene una viscosidad se menos que 8.000 mPa*s, medida a 23°C con el viscosímetro de Brookfield, husillo 5, a 20 rpm (revoluciones por minuto), una media ponderada d_w de los tamaños de partículas de 0,5 a 10 μm y un cociente de la media ponderada a la media numérica de los tamaños de partículas d_w/d_n de por lo menos 2,5, y el polímero posee una temperatura de transición vítrea comprendida entre -30 y +15°C.

La dispersión de un copolímero de éster vinílico conforme al invento posee una distribución muy amplia de los tamaños de partículas. Se puede tratar en el presente contexto de una amplia distribución con solamente un máximo, o respectivamente también de una amplia distribución con varios máximos (distribución multimodal) de la dispersión. Es importante que la distribución global sea amplia. Estas propiedades son expresadas por el cociente d_w/d_n . Las medias ponderadas y numéricas de los tamaños de partículas son medidas, para la finalidad de esta descripción, con el aparato Mastersizer Microplus de Malvern, utilizándose la evaluación "polidispersa, Mie".

La viscosidad de la dispersión de un copolímero de éster vinílico conforme al invento es de manera preferida de 100 a 8.000 mPa*s, en particular de 200 a 4.000 mPa*s y de manera muy especialmente preferida de 400 a 3.000 mPa*s. Para las finalidades de esta descripción, la medición de la viscosidad se efectúa con el viscosímetro de Brookfield a 23°C mediando utilización del husillo 5, a 23 revoluciones por minuto (rpm). Evidentemente, la dispersión puede también ser diluida adicionalmente, con el fin de poder usarla en y sobre la tobera. En este caso, se disminuye tanto el contenido de materiales sólidos como también la viscosidad.

La media ponderada de los tamaños de partículas d_w de la dispersión de un copolímero de éster vinílico conforme al invento es de manera preferida de 0,5 a 6,0 μm , en particular de 0,8 a 5,0 μm , y el cociente d_w/d_n es de manera preferida de 2,5 a 20,0, en particular de 3,0 a 15,0.

- Los copolímeros de ésteres vinílicos de las dispersiones conformes al invento tienen unas temperaturas de transición vítrea de típicamente -30 a +15°C, de manera preferida de -20 a +10°C, de manera especialmente preferida de -20 a +5°C. En el caso de unos copolímeros con una morfología heterogénea, por ejemplo una morfología de núcleo y cáscara, es suficiente que una de las fases tenga unas temperaturas de transición vítrea de -30 a + 15°C. En el marco de la presente descripción, las temperaturas de transición vítrea se determinan mediante DSC (= calorimetría de barrido diferencial), con una velocidad de calentamiento de 10 K/minuto.
- Para el uso, la dispersión de copolímero de éster vinílico conforme al invento se aplica mediante toberas sobre un sustrato. Para esto, a la tobera se le aporta de una manera de por sí conocida la dispersión acuosa del copolímero de éster vinílico, que tiene típicamente un contenido de materiales sólidos de por lo menos 40 % en peso y que es aplicada por la tobera sobre el sustrato en forma de un chorro o de un chorro interrumpido de una manera previamente determinada. Este chorro tiene de manera preferida un espesor de menos que 6 mm, de manera especialmente preferida uno de 0,1 a 2 mm.
- Conforme al invento se pueden emplear todos los sistemas de aplicación por toberas, en particular unos sistemas con altas frecuencias de conmutación de aproximadamente hasta 500 puntos/segundo.
- Así, el pegamento en dispersión se puede aplicar por ejemplo mediante sistemas de aplicación por toberas HHS de la entidad HHS, de Krefeld. En este caso se puede tratar de válvulas en D o de válvulas Vario. Típicamente estos sistemas trabajan con los siguientes datos técnicos.
- Válvulas en D: presión de la cola hasta de 35 bares; viscosidad de la cola hasta de 2.500 mPa*s; frecuencia de conmutación hasta de 500 / segundo; y diámetro de las toberas 0,4 mm.
- Válvulas Vario: presión de la cola hasta de 6 bares; viscosidad de la cola hasta de 500 mPa*s; frecuencia de conmutación hasta de 1.000 / segundo; y diámetro de las toberas 0,4 mm.
- Otros apropiados sistemas de aplicación por toberas son los sistemas de la serie ECNS de la entidad Robatech Glueing Technologie. Estos sistemas tienen típicamente los siguientes datos técnicos: presión de la cola 1-6 bares; viscosidad de la cola como máximo de 500 mPa*s; frecuencia de conmutación como máximo de 600 / segundo; y diámetro de las toberas 0,1 - 0,6 mm.
- Otros apropiados sistemas de aplicación por toberas son los sistemas de la entidad ITW Dynatec Klebtechnik, de Mettmann; de la entidad Reuther, Aichach; y de la entidad Nordson Deutschland GmbH, de Erkrath.
- Mediante los sistemas de aplicación por toberas, la dispersión de un copolímero de éster vinílico es aplicada al sustrato en forma de un chorro o de un chorro interrumpido de una manera previamente determinada. En el caso de la aplicación de la dispersión del copolímero de éster vinílico conforme al invento no se efectúa ninguna aplicación por atomización, sino que se aplican sobre el sustrato chorros de pegamento o segmentos de tales chorros.
- Como sustratos son apropiados cualesquiera materiales que hayan de ser unidos entre ellos. Éstos pueden tener unas superficies lisas, ásperas o porosas y pueden presentarse en diferentes conformaciones, por ejemplo como materiales planos laminares. Tampoco en lo que se refiere al material, los sustratos están sujetos a restricciones de ningún tipo. Ejemplos de materiales, a base de los cuales pueden componerse los sustratos que se han de pegar, son metales, materiales sintéticos, superficies barnizadas, papeles, materiales textiles, telas no tejidas (en inglés non-wovens) o materiales naturales, tales como madera.
- Los sustratos que se han de pegar pueden poseer superficies absorbentes o superficies hidrófobas. Ejemplos de superficies absorbentes son papeles, inclusive cartulinas y cartones así como otros velos fibrosos. Ejemplos de superficies hidrófobas son láminas de materiales sintéticos (p.ej. una lámina de un poliéster, una lámina de una poliolefina, tal como por ejemplo de un polipropileno o polietileno, una lámina de un poliestireno, una lámina de acetato) o papeles revestidos con un barniz curable por rayos UV (ultravioletas). Cualquier combinación arbitraria puede presentarse en la práctica.
- Las dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos conformes al invento son apropiadas especialmente bien para pegamentos destinados a su uso en y sobre toberas, y presentan además de esto una alta velocidad de fraguado y unas propiedades universales de pegamiento. Además, las propiedades de pegamiento se pueden regular y optimizar adicionalmente mediante la incorporación en el polímero de unos comonómeros "blandos", tales como etileno y/o acrilatos.
- De manera sorprendente, se encontró que mediante el empleo de la dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico conforme al invento se pueden formular unos pegamentos en dispersión con excelentes propiedades de movimiento por las toberas, con una muy amplia distribución global de tamaños de partículas, que también puede

ser multimodal, en unión con unos coloides protectores que contienen un sistema seleccionado de estabilización, en particular un poli(alcohol vinílico), en combinación con agentes emulsionantes no iónicos y/o iónicos. Además de ello la producción es muy sencilla.

- 5 Unas dispersiones preferidas conformes al invento están caracterizadas además de ello por un límite de fluencia o elástico de 0,2 a 1,0, de manera preferida de 0,2 a 0,8 Pa, y en particular de 0,3 a 0,6 Pa.

10 El límite de fluencia es la transición desde la deformación elástica a la fluencia y se determinó con ayuda del Rheometer CS de Bohlin (modernamente de Malvern) y del sistema de medición C - 25 GE a 25°C. La tensión de empuje de partida fue en tal caso de 0,025 Pa, y la tensión de empuje final fue de 2 Pa. Se registraron 100 puntos de medición distribuidos linealmente con un período de tiempo de medición de 60 segundos, y la viscosidad se determinó con la tensión de empuje previamente establecida. En el intervalo de transición desde la deformación elástica a la fluencia, la viscosidad momentánea muestra un máximo, que es un índice para la fluencia incipiente. La tensión de empuje en el caso de este máximo corresponde al límite de fluencia.

15 Las dispersiones poliméricas empleadas conforme al invento se producen mediante una polimerización en emulsión iniciada por radicales de por lo menos un éster vinílico de un ácido carboxílico, eventualmente en combinación con otros monómeros etilénicamente insaturados, copolimerizables con él (ellos).

Como monómeros de ésteres vinílicos entran en consideración típicamente unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, con una longitud de cadena de C₁-C₁₈, de manera preferida con una longitud de cadena de C₁-C₄, y o combinaciones (p.ej. con ésteres vinílicos del tipo VeoVa). Ejemplos de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados con una longitud de cadena de C₁-C₄ o de C₅-C₁₈ se exponen más adelante.

20 Como otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con monómeros de ésteres vinílicos, entran en consideración los monómeros polimerizables por radicales de por sí conocidos.

En este caso se trata por ejemplo de hidrocarburos insaturados en α , β , aromáticos o alifáticos, eventualmente sustituidos con halógenos, tales como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, siendo preferidos los éteres.

25 Otros comonómeros, que pueden encontrar utilización en el copolímero, son unos comonómeros, con los cuales se pueden ajustar deliberadamente las propiedades adhesivas (de pegamiento). Entre éstos se cuentan en primer término unos ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados con alcoholes monovalentes, en particular ésteres del ácido acrílico o metacrílico con monoalcoholes alifáticos de C₁-C₈. Ejemplos de monómeros especialmente preferidos de este tipo son el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etil-hexilo.

30 Los mencionados monómeros forman por regla general los monómeros principales, que en lo que se refiere a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar de acuerdo con el procedimiento de la polimerización acuosa por radicales, reúnen en sí mismos normalmente una proporción de más que 80 % en peso.

En toda regla, estos monómeros tienen en agua en condiciones normales (25°C, 1 atm) solamente una solubilidad desde moderada hasta pequeña.

35 Evidentemente, se pueden añadir otros comonómeros, que modifiquen las propiedades de una manera deliberada. Tales monómeros se incorporan en la polimerización en un caso normal solamente como monómeros modificadores en unas proporciones, referidas a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar, menores o iguales que 20 % en peso, por regla general de 0,5 a 20, de manera preferida de 1 a 10 % en peso.

40 En este caso se puede tratar de unos monómeros, que usualmente aumentan la resistencia mecánica interna de las formaciones de películas de las dispersiones acuosas de copolímeros de ésteres vinílicos. Éstas tienen normalmente por lo menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo o por lo menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados.

45 Ejemplos de ellos son N-alquilol-amidas de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados en α , β que tienen de tres hasta diez átomos de carbono, entre los cuales se prefieren muy especialmente la N-metilol-acrilamida y la N-metilol-metacrilamida, así como sus ésteres con alcanos que tienen de uno a cuatro átomos de carbono. Junto a esto, entran en consideración también unos monómeros que tienen dos radicales vinilo, unos monómeros que tienen dos radicales vinilideno, así como unos monómeros que tienen dos radicales alqueno.

Otros ejemplos de ellos son di-ésteres de alcoholes bivalentes con ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados en α , β , entre los cuales se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico.

La dispersión de un copolímero de éster vinílico conforme al invento contiene una dispersión polimérica muy ampliamente distribuida o multimodal, que se ha producido por empleo de coloides protectores en combinación con agentes emulsionantes en el caso de la polimerización en emulsión.

- 5 Una dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico, especialmente preferida conforme al invento, con una distribución muy amplia de tamaños de partículas, se deriva de por lo menos un copolímero de éster vinílico, que se había obtenido mediante una polimerización en emulsión de por lo menos un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático en presencia de por lo menos un poli(alcohol vinílico), de manera preferida de una mezcla de poli(alcoholes vinílicos), y agentes emulsionantes no iónicos.

Unos copolímeros de ésteres vinílicos especialmente preferidos se derivan de

- 10 A1) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con una longitud de cadena de C_1 - C_4 ,
A2) alfa-olefinas con 2 hasta 8 átomos de C, y/o
A3) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con una longitud de cadena de C_5 - C_{18} , en particular ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en la posición α con 5 hasta 11 átomos de carbono en el radical ácido ([®]ácidos versáticos),
15 A4) eventualmente ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en particular de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de ácido maleico, con alcoholes saturados monovalentes, en particular acrilato de butilo (BuA) y/o acrilato de 2-etil-hexilo (2-EHA), y/o maleato de dibutilo y/o maleato de dietilo, así como
20 A5) eventualmente otros comonómeros, que no caen dentro de ninguno de los conjuntos A1 hasta A4), proporcionando un 100 % en peso la suma de los monómeros de los tipos A1, A2 y/o A3 y/o eventualmente A4 y/o eventualmente A5.

Unos copolímeros de ésteres vinílicos especialmente preferidos se derivan de unos monómeros de los tipos A1, A2 y/o eventualmente A4) o A1, A3 y/o eventualmente A4) o de manera preferida de monómeros de los tipos A1, A2, A3 y/o eventualmente A4).

- 25 En el caso de los ésteres vinílicos A1 de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con una longitud de cadena de C_1 - C_4 , se trata de unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados, por ejemplo de formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo o isobutirato de vinilo. Es preferido el acetato de vinilo. Los ésteres vinílicos A1 pueden presentarse en el poli(éster vinílico) también en una combinación de dos o más de ellos unos junto a otros.
- 30 La proporción de los monómeros A1, eventualmente en combinación con otros comonómeros tomados de este conjunto, es de 40 a 95 % en peso, de manera preferida de 50 a 80 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros empleados.

En el caso de las alfa-olefinas con 2 a 8 átomos de C A2, se trata de alfa-olefinas ramificadas o lineales, por ejemplo de prop-1-eno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno y en particular se trata de etileno.

- 35 La proporción de los monómeros A2, eventualmente en combinación con otros comonómeros tomados de este conjunto, es de 0 a 45 % en peso, de manera preferida de 5 a 45 % en peso, de manera especialmente preferida de 8 a 30 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 12 a 28 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros empleados.

- 40 En el caso de los ésteres vinílicos A3 de ácidos carboxílicos alifáticos saturados que tienen la longitud de cadena de C_5 - C_{18} se trata de unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos lineales o preferiblemente alifáticos ramificados, por ejemplo de unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en posición α con 5 hasta 11 átomos de carbono en el radical ácido ([®]ácidos versáticos), los ésteres vinílicos de los ácidos piválico, 2-etil-hexanoico, láurico, palmítico, mirístico y esteárico. Se prefieren unos ésteres vinílicos de ácidos versáticos, en particular VeoVa[®] 9, VeoVa[®] 10 y VeoVa[®] 11. Los ésteres vinílicos A3 pueden presentarse también en
45 combinación de dos o más de ellos unos junto a otros.

La proporción de los monómeros A3, eventualmente en combinación con otros comonómeros tomados de este conjunto, es de 0 a 60 % en peso, de manera preferida de 0 a 40 % en pesos, de manera especialmente preferida de 0 a 30 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0 a 25 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros empleados.

- 50 Unos apropiados comonómeros del conjunto A4, que pueden encontrar utilización en el copolímero, son unos comonómeros, con los cuales se pueden ajustar deliberadamente las propiedades adhesivas de pegamiento. Entre ellos se cuentan en primer término ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados con alcoholes saturados monovalentes, en particular ésteres del ácido acrílico o metacrílico o del ácido maleico con monoalcoholes alifáticos de C_1 - C_8 , en particular ésteres de un ácido (met)acrílico o diésteres de ácido maleico de

alcoholes alifáticos saturados monovalentes que tienen la longitud de cadena de C₄-C₈. Ejemplos de monómeros de este tipo, especialmente preferidos, son acrilato de butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, maleato de dibutilo o maleato de dioctilo.

- 5 La proporción de los monómeros A4, eventualmente en combinación con otros comonómeros tomados de este conjunto, es de 0 a 45 % en peso, de manera preferida de 0 a 40 % en peso, de manera especialmente preferida de 0 a 30 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0 a 20 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros empleados.

- 10 Unos apropiados comonómeros del conjunto A5 poseen de manera preferida por lo menos un grupo no iónico o iónico estabilizador, de manera preferida un grupo de ácido o un grupo OH en la molécula, que estabilizan al polímero en emulsión adicionalmente a través de grupos funcionales unidos con el polímero y/o de cargas eléctricas.

- 15 Como comonómeros A5 con grupos no iónicos estabilizadores son apropiados en particular unos ésteres de ácidos mono- y/o dicarboxílicos alifáticos etilénicamente insaturados con poli(alquilenglicoles), de manera preferida con poli(etilenglicoles) y/o poli(propilenglicoles), o unos ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, tales como ésteres de ácidos (met)acrílicos con aminoalcoholes, por ejemplo con dietilaminoetanol y/o ésteres de ácido (met)acrílicos con dimetilaminoetanol, así como ésteres de ácidos (met)acrílicos con alcoholes alifáticos bivalentes que tienen la longitud de cadena de C₂-C₁₈, en cuyos casos está esterificado solamente un grupo de alcohol.

- 20 Además de ello, se adecuan unas amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como amidas de los ácidos acrílico y metacrílico y N-metilol-amidas de los ácidos acrílico y metacrílico así como sus éteres. Un conjunto adicional de estos monómeros lo constituyen las N-vinil-amidas, incluyendo a las N-vinil-lactamas, por ejemplo una vinil-pirrolidona o la N-vinil-N-metil-acetamida.

- 25 Como comonómeros A5 con grupos iónicos estabilizadores son apropiados unos ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, que tienen uno o dos grupos carboxilo o un grupo de ácido sulfónico. En lugar de los ácidos libres, se pueden emplear también sus sales, de manera preferida las sales de metales alcalinos o de amonio.

- 30 Ejemplos de ellos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinil-sulfónico, ácido estireno-sulfónico, semiésteres del ácido maleico o respectivamente fumárico y del ácido itacónico con alcoholes alifáticos saturados monovalentes que tienen la longitud de cadena de C₁-C₁₈ así como sus sales de metales alcalinos y de amonio o ésteres de ácidos (met)acrílicos de sulfoalcoholes, por ejemplo el 2-sulfoetil-metacrilato de sodio.

- 35 Otros comonómeros A5, con los cuales se pueden ajustar deliberadamente las propiedades adhesivas de pegamentos son unos silanos etilénicamente insaturados. En este caso se trata típicamente de unos monómeros de la fórmula general $\text{RSi}(\text{CH}_3)_{0-2}(\text{OR}^1)_{3-1}$, teniendo **R** el significado de $\text{CH}_2=\text{CR}^2-(\text{CH}_2)_{0-1}$ o $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_{1-3}$, siendo **R**¹ un radical alquilo no ramificado o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 hasta 12 átomos de C, que eventualmente puede estar interrumpido por un grupo de éter, y **R**² representa H o CH₃.

- 40 Acerca de otros comonómeros A5, que pueden encontrar utilización en el copolímero, se pueden emplear unos comonómeros arbitrarios, que no pertenecen a los conjuntos A1, A2, A3 o A4. Ejemplos de ellos son unos ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen la longitud de cadena de C₃-C₁₂ con alcoholes insaturados que tienen la longitud de cadena de C₃-C₁₈, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, alfa-olefinas de C₉-C₁₆, 2-cloro-butadieno, 2,3-dicloro-butadieno, tetrafluoretileno, estireno, éteres vinílicos de alcoholes alifáticos saturados monovalentes que tienen la longitud de cadena de C₁-C₁₈, ésteres divinílicos y dialílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados e insaturados que tienen la longitud de cadena de C₃-C₁₈, ésteres vinílicos y alílicos del ácido acrílico y del ácido crotonico, el cianurato de triálilo, y compuestos epoxídicos etilénicamente insaturados, tales como el metacrilato de glicidilo o el acrilato de glicidilo.

- 45 Como otros comonómeros A5 se prefieren unas alfa-olefinas de C₁₄-C₁₆ o butadieno o unos compuestos epoxídicos etilénicamente insaturados.

La proporción de los otros comonómeros A5 eventualmente presentes, eventualmente en combinación con otros comonómeros de este conjunto de monómeros, es típicamente hasta de 10 % en peso, de manera preferida hasta de 8 % en peso, referida a la composición total del copolímero A).

- 50 Los comonómeros A5 pueden presentarse en el poli(éster vinílico) también en una combinación de dos o más de ellos unos junto a otros.

Se prefieren unas dispersiones que contienen copolímeros de poli(acetato de vinilo) y etileno), que contienen en particular entre 12 y hasta 40 partes en peso de etileno.

5 Otra variante preferida de las dispersiones conformes al invento contiene unos copolímeros de poli(acetato de vinilo) y etileno, que adicionalmente pueden contener incorporadas en la polimerización de 0,5 a 40 partes en peso de ésteres del ácido acrílico y/o de ésteres del ácido metacrílico y/o de diésteres del ácido maleico con alcoholes saturados monovalentes, en particular el acrilato de butilo (BuA) y/o el acrilato de 2-etil-hexilo (2-EHA) y/o el maleato de dibutilo y/o el maleato de dioctilo.

10 La proporción de materiales sólidos de las dispersiones acuosas de copolímeros de ésteres vinílicos conformes al invento con una amplia distribución de tamaños de partículas, es típicamente de 40 a 70 % en peso, de manera preferida de 45 a 60 % en peso, referida al contenido total de materiales sólidos, de manera especialmente preferida está entre 50 y 55 %.

15 Las dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos conformes al invento contienen una mezcla de agentes estabilizadores a base de por lo menos un coloide protector, de manera preferida a base de poli(alcoholes vinílicos) y/o de modificaciones de éstos, en combinación con por lo menos un agente emulsionante, de manera preferida con un agente emulsionante no iónico.

En el caso de los coloides protectores se trata de unos polímeros solubles en agua o dispersables en agua, que están presentes durante la polimerización en emulsión y que estabilizan a la dispersión resultante. Los agentes emulsionantes son unos compuestos de bajo peso molecular, que estabilizan a la emulsión así como al producto resultante.

20 Ejemplos de coloides protectores son unas sustancias naturales modificadas poliméricas, solubles en agua o dispersables en agua, tales como éteres de celulosas, tales como p.ej. metil-, etil-, hidroxietil- o carboximetil-celulosas, sustancias sintéticas poliméricas solubles en agua o dispersables en agua, tales como poli(alcoholes vinílicos) o sus copolímeros (con o sin un contenido de acetilo residual), un poli(alcohol vinílico) parcialmente esterificado o acetalizado o eterificado con radicales saturados.

25 Los coloides protectores se pueden emplear individualmente o de manera preferida en combinación. En el caso de las combinaciones, ellos se diferencian en cada caso en sus pesos moleculares o se diferencian en sus pesos moleculares y en su composición química, tal como por ejemplo en el grado de hidrólisis.

En lugar del peso molecular se indica de manera preferida la viscosidad de una solución acuosa al 4 % a 20°C (medida con el viscosímetro de Höppler).

30 Un poli(alcohol vinílico) se prepara generalmente por saponificación de un poli(acetato de vinilo).

35 Conforme al invento, se disponen previamente por lo menos un poli(alcohol vinílico) de alto peso molecular y/o por lo menos un coloide protector de alto peso molecular, que se diferencia del poli(alcohol vinílico), tal como un éter de celulosa. Como un poli(alcohol vinílico) de alto peso molecular se ha de entender en el marco de esta descripción un poli(alcohol vinílico), cuya solución acuosa al 4 % tiene a 20°C (medida con el viscosímetro de Höppler) una viscosidad de por lo menos 18 mPa*s. Como coloide protector de alto peso molecular, que se diferencia del poli(alcohol vinílico), se ha de entender en el marco de esta descripción un coloide protector, cuya solución acuosa al 2 % tiene a 20°C (medida con el viscosímetro de Höppler) una viscosidad de por lo menos 1.000 mPa*s.

40 Un poli(alcohol vinílico) especialmente apropiado posee de manera preferida un grado de saponificación de 70 a 100 % en moles, de manera preferida de 80 a 99 % en moles, de manera especialmente preferida de 87 a 99 % en moles y/o una solución acuosa del mismo posee una viscosidad a 20°C de 18 a 60 mPa*s, de 18 - 50 mPa*s, en particular de 18 - 40 mPa*s. Adicionalmente a estos poli(alcoholes vinílicos) de alto peso molecular se pueden emplear mezclas de poli(alcoholes vinílicos) de peso molecular más pequeño. Ejemplos de poli(alcoholes vinílicos) con pesos moleculares más pequeños son unos poli(alcoholes vinílicos) que tienen un grado de saponificación de 70 a 100 % en moles, de manera preferida de 80 a 99 % en moles, de manera especialmente preferida de 87 a 99 % en moles, cuya solución acuosa tiene una viscosidad a 20°C de 2 a 18 mPa*s, de manera preferida de 3 - 18 mPa*s en particular de 4 - 18 mPa*s.

Estos y los siguientes datos de viscosidad se refieren en cada caso a mediciones realizadas con el viscosímetro de Höppler.

50 Otros poli(alcoholes vinílicos) apropiados y especialmente preferidos pueden haber sido modificados para ser hidrófobos o respectivamente hidrófilos de cualquier modo.

- Ejemplos de poli(alcoholes vinílicos) modificados para ser hidrófobos, que en su cadena principal contienen eslabones de monómeros no solubles en agua, son unos poli(alcoholes vinílicos) que contienen etileno del tipo Exceval[®] de la entidad KSE. Sin embargo, también otros comonómeros pueden estar contenidos en el poli(alcohol vinílico), tales como p.ej. ésteres vinílicos de ácidos versáticos, AMPS, un vinil sulfonato o compuestos de alquileo que contienen ácidos carboxílicos tales como por ejemplo el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido itacónico. Los comonómeros pueden estar distribuidos en el poli(alcohol vinílico) a modo de bloques y/o estadísticamente y hacen posible, entre otras cosas, la regulación de la estabilización.
- Otra posibilidad preferida es la modificación mediante reacciones arbitrarias de cadenas laterales junto al poli(alcohol vinílico), siendo preferida la modificación junto a los grupos de alcohol. Por ejemplo, puede efectuarse una acetalización parcial de los grupos de alcohol del poli(alcohol vinílico), pudiendo estar provistos los poli(alcoholes vinílicos) de unos radicales arbitrarios, que pueden ser o bien hidrófobos o hidrófilos, en particular con radicales alquilo de C₁-C₁₂, de manera especialmente preferida poli(alcoholes vinílicos) modificados con radicales butilo, tal como se describen en el documento DE-A-196 50 831.
- Sin embargo, se pueden emplear también poli(alcoholes vinílicos) con otras modificaciones distintas.
- Se pueden utilizar mezclas de diferentes poli(alcoholes vinílicos) o también solamente un tipo de ellas, siendo preferidas unas mezclas de poli(alcoholes vinílicos) con diferentes pesos moleculares.
- Un poli(alcohol vinílico) especialmente apropiado posee un grado de saponificación de 70 a 100 % en moles, de manera preferida de 80 a 99 % en moles, de manera especialmente preferida de 87 a 99 % en moles y/o su solución acuosa al 4 % posee una viscosidad a 20°C de 18.
- En el caso de otros coloides protectores distintos del poli(alcohol vinílico) se emplean en el procedimiento conforme al invento unos coloides protectores con los altos pesos moleculares que más arriba se han descrito.
- Se pueden utilizar mezclas de diferentes coloides protectores o también solamente un tipo de ellos.
- La proporción total de los coloides protectores empleados, en particular de los poli(alcoholes vinílicos) y/o de sus derivados modificados, es típicamente de 2 a 12 % en peso, de manera preferida de 3 a 8 % en peso, referida al peso total de todos los monómeros utilizados para la producción de la dispersión de un copolímero de éster vinílico.
- La dispersión de un copolímero de éster vinílico conforme al invento contiene, junto a los coloides protectores, adicionalmente de modo imperativo agentes emulsionantes. En este contexto se puede tratar de agentes emulsionantes no iónicos E1 y/o de agentes emulsionantes aniónicos E2, siendo preferidos los agentes emulsionantes no iónicos.
- Ejemplos de ejemplos emulsionantes no iónicos E1 son unos compuestos etoxilados de acilo, alquilo, oleílo y alquilarilo. Estos productos son obtenibles por ejemplo en el comercio bajo la denominación Genapol[®], Lutensol[®] o Emulan[®]. Dentro de éstos caen por ejemplo mono-, di- y tri-alquil-fenoles etoxilados (grado de OE (= óxido de etileno): de 3 a 50, radical sustituyente alquilo: de C₄ a C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; radical alquilo: de C₈ a C₃₆), especialmente compuestos (3-40)-etoxilados de alcoholes grasos de C₁₂-C₁₄, compuestos (3-40)-etoxilados de oxoalcoholes de C₁₃-C₁₅, compuestos (11-80)-etoxilados de alcoholes grasos de C₁₆-C₁₈, compuestos (3-40)-etoxilados de oxoalcoholes de C₁₀, compuestos (3-40)-etoxilados de oxoalcoholes de C₁₃, un monooleato de poli(oxietilen)sorbitán con 20 grupos de óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido mínimo de 10 % en peso de óxido de etileno, los éteres de (4-40)-poli(óxido de etileno) del alcohol oleílico así como los éteres de (4-40)-poli(oxietileno) de nonilfenol. Son especialmente apropiados los éteres de (4-40)-poli(óxido de etileno) de alcoholes grasos, en particular de alcohol oleílico, alcohol estearílico o alcoholes alquílicos de C₁₁.
- En cuanto a agentes emulsionantes no iónicos E1 se utiliza típicamente de 0,05 a 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,05 a 4,0 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 1,5 % en peso, referido al polímero. Se pueden emplear también mezclas de agentes emulsionantes no iónicos.
- Ejemplos de agentes emulsionantes aniónicos E2 son sales de sodio, potasio y amonio de ácidos carboxílicos alifáticos lineales con una longitud de cadena de C₁₂-C₂₀, hidroxioctadecano sulfonato de sodio, sales de sodio, potasio y amonio de hidroxioácidos grasos con una longitud de cadena de C₁₂-C₂₀, y sus productos de sulfonación o respectivamente sulfatación y/o acetilación, alquil-sulfatos, también en forma de sales con trietanolamina, (alquil de C₁₀-C₂₀)-sulfonatos, (alquil de C₁₀-C₂₀)-arilsulfonatos, cloruro de dimetil-di(alquil de C₈-C₁₈)-amonio y sus productos de sulfonación, un ácido lignina sulfónico, así como sus sales de calcio, magnesio, sodio y amonio, ácidos resínicos, ácidos resínicos hidrogenados y deshidrogenados, así como sus sales de metales alcalinos, una sal de sodio de ácido difeniléter-disulfónico dodecilado, lauril-sulfato de sodio, lauriléter-sulfato de sodio etoxilado (grado de OE 3) o una sal de un bis-éster, de manera preferida de un bis-éster alquílico de C₄-C₁₈, de un ácido dicarboxílico

sulfonado con 4 hasta 8 átomos de carbono o una mezcla de tales sales, de manera preferida sales sulfonadas de ésteres de ácido succínico, de manera especialmente preferida se trata de unas sales, tales como sales de metales alcalinos, de bis-ésteres alquílicos de C₄-C₁₈, de un ácido succínico sulfonado.

- 5 En cuanto a agentes emulsionantes aniónicos E2 se utiliza típicamente de 0,05 a 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,05 a 2,0 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 1,5 % en peso, referido al polímero. Se pueden emplear también mezclas de agentes emulsionantes aniónicos.

Se pueden emplear también mezclas de agentes emulsionantes no iónicos y aniónicos. La proporción ponderal de agentes emulsionantes E1 a E2 puede fluctuar dentro de amplios intervalos, por ejemplo entre 50:1 y 1:1.

- 10 Adicionalmente a los coloides protectores y agentes emulsionantes que se emplean durante la polimerización en emulsión, las dispersiones conformes al invento pueden contener todavía unos polímeros solubles en agua o dispersables en agua posteriormente añadidos y/o unos agentes emulsionantes posteriormente añadidos.

Típicamente la proporción total de agentes emulsionantes, referida al polímero, es de 0,05 a 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,05 a 4,0 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 1,5 % en peso.

De manera preferida, se emplean solamente agentes emulsionantes no iónicos.

- 15 Unas dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos, empleadas de manera especialmente preferida, contienen un poli(alcohol vinílico) en una proporción de 3 a 10 % en peso, referida a los monómeros empleados, y contienen un agente emulsionante en una cantidad de 0,05 - 1,5 partes en peso.

Eventualmente, las dispersiones acuosas de copolímeros de ésteres vinílicos conformes al invento contienen todavía otros aditivos de por sí usuales para la formulación de pegamentos en dispersión.

- 20 Entre éstos se cuentan por ejemplo agentes auxiliares de formación de películas, tales como trementina mineral, Texanol[®], TxiB[®], butil-glicol, butil-diglicol, butil-di(propilenglicol) y butil-tri(propilenglicol); se han de utilizar agentes plastificantes, tales como ftalato de dimetilo, ftalato de diisobutilo, el éster diisobutilico de ácido adípico, Coasol B[®], Plastilit 3060[®] y Triazetin[®]; agentes humectantes, tales como AMP 90[®], TegoWet.280[®], Fluowet PE[®]; agentes espesantes, tales como poliacrilatos o poliuretanos, tales como Borchigel L75[®] y Tafigel PUR 60[®]; agentes antiespumantes, por ejemplo agentes antiespumantes a base de aceites minerales o siliconas; agentes protectores frente a los rayos UV, tales como Tinuvin 1130[®], polímeros estabilizadores añadidos posteriormente, tales como un poli(alcohol vinílico) o un éter de celulosa, y otros aditivos y agentes auxiliares, que son usuales para la formulación de pegamentos.
- 25

- 30 La proporción de estos aditivos en el pegamento en dispersión conforme al invento puede ser hasta de 25 % en peso, de manera preferida de 2 hasta 15 % en peso y en particular de 5 hasta 10 % en peso, referida a la dispersión.

Las dispersiones acuosas de copolímeros de ésteres vinílicos conformes al invento se producen de manera ventajosa mediante una polimerización en emulsión de por lo menos un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático, realizándose que:

- 35 a) se dispone previamente de 2 a 10 % en peso, referido al peso total de todos los monómeros utilizados para la producción de la dispersión de un copolímero de éster vinílico, de por lo menos un poli(alcohol vinílico) con una viscosidad de la solución acuosa al 4 %, medida según Höppler a 20°C, de por lo menos 18 mPa*s y/o de por lo menos otro coloide protector, que no es ningún poli(alcohol vinílico), con una viscosidad de la solución acuosa al 2 %, medida según Höppler a 20°C, de por lo menos 1.000 mPa*s,
- 40 b) se dispone previamente de 0,05 a 5 % en peso, referido al peso total de todos los monómeros utilizados para la producción de la dispersión de un copolímero de éster vinílico, de por lo menos un agente emulsionante no iónico y/o de un agente emulsionante iónico, de manera preferida de un compuesto etoxilado de alquilo y/o de arilo,
- 45 c) se dispone previamente de 0 a 60 % en peso, referido al peso total de todos los monómeros utilizados para la producción de la dispersión de un copolímero de éster vinílico, del o de los monómeros,
- d) se añade por lo menos un éster vinílico de un ácido carboxílico, de manera preferida en combinación con etileno y por lo menos un agente iniciador de la polimerización en emulsión iniciada por radicales, a la mezcla que contiene los componentes a), b) y eventualmente c) y
- e) el tipo y la proporción de los monómeros se escogen de tal manera que resulte una dispersión de un copolímero de éster vinílico con una temperatura de transición vítrea comprendida entre -30 y +15°C.

- 50 Como consecuencia de la realización de la polimerización como un procedimiento de adición dosificada, presentándose en la carga previa eventualmente hasta un 60 % de monómeros así como una combinación de un coloide protector de alto peso molecular con por lo menos un agente emulsionante, resultan unas dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos con la amplia distribución de tamaños de partículas que más arriba se ha descrito,

de manera preferida con una media ponderada de la distribución de tamaños de partículas d_w de la dispersión de 0,5 a 6,0 μm , en particular de 0,7 a 5,0 μm , y el cociente d_w/d_n es de manera preferida de 2,5 a 20,0, en particular de 3,0 a 15,0.

5 En el procedimiento conforme al invento, los monómeros se seleccionan de tal manera que resultan unos copolímeros, cuya temperatura de transición vítrea está situada entre -30 y $+15^\circ\text{C}$, de manera preferida entre -20 y $+10^\circ\text{C}$ y de manera muy especialmente preferida entre -20 y $+5^\circ\text{C}$. Para un experto en la especialidad son conocidos los criterios de selección de éstos.

10 La producción de las dispersiones conformes al invento puede tener lugar a través de un procedimiento de la polimerización en emulsión, en el que el monómero es añadido dosificadamente de una manera continua o discontinua o está presente en la carga previa hasta un 60 % en peso. Se prefiere una adición dosificada continua.

15 Los coloides protectores y los agentes emulsionantes ya están contenidos en la carga previa mediante las etapas a) y b) y se pueden añadir adicionalmente durante la polimerización. Otras proporciones o cantidades de los mismos pueden ser añadidas además de esto también todavía después de la polimerización. De manera preferida, se dispone previamente la totalidad del agente estabilizador, pero también se puede disponer previamente al comienzo una parte del agente estabilizador y añadir el resto después de la iniciación de la polimerización en una o varias etapas o de una manera continua. La adición puede efectuarse por separado o en común con otros componentes, tales como monómeros y/o agentes iniciadores, o también como una emulsión de monómeros.

20 Los coloides protectores utilizados para la producción de la dispersión polimérica empleada preferiblemente de acuerdo con el invento, de manera preferida las mezclas de poli(alcoholes vinílicos) y/o de sus derivados modificados, se disuelven de manera preferida al comienzo de la polimerización (usualmente en agua) y se disponen previamente durante dos a tres horas a por lo menos 85°C , de manera preferida a por lo menos 90°C y antes de la polimerización.

Evidentemente, junto a los ésteres vinílicos pueden pasar a emplearse también unos comonómeros. Ejemplos de ellos se han expuesto más arriba.

25 La producción de las dispersiones poliméricas acuosas se ha descrito muchas veces y es conocida por lo tanto para un experto en la especialidad [compárese p.ej. la obra Encyclopedia of Polymer Science and Engineering [Enciclopedia de la ciencia e ingeniería de los polímeros], volumen 8, páginas 659 y siguientes (1987)].

30 Ella se efectúa preferiblemente mediante una polimerización en emulsión de por lo menos un monómero de éster vinílico en presencia de un agente iniciador de la polimerización, preferiblemente soluble en agua, así como en presencia de agentes estabilizadores o respectivamente emulsionantes eventualmente presentes de manera adicional y eventualmente otras sustancias aditivas usuales. Sin embargo, ella se puede llevar a cabo también en otros sistemas heterofásicos, siendo ejecutadas preferiblemente las medidas técnicas a) hasta f) más arriba descritas.

35 Por regla general, la adición de los monómeros se efectúa por afluencia continua; sin embargo, también se puede disponer previamente hasta un 60 % en peso de los monómeros.

La polimerización puede efectuarse también de una manera de por sí conocida en varios escalones con diferentes combinaciones de monómeros, resultando unas dispersiones poliméricas con partículas de morfología heterogénea.

40 Como agentes iniciadores para la polimerización por radicales, destinados a iniciar y continuar la polimerización durante la producción de las dispersiones, entran en consideración todos los agentes iniciadores conocidos, que están en situación de iniciar una polimerización acuosa por radicales en sistemas heterofásicos.

Se puede tratar en este caso de unos peróxidos, tales como p.ej. peroxodisulfatos de metales alcalinos y/o de amonio, o de compuestos azoicos, en particular de compuestos azoicos solubles en agua.

45 Como agentes iniciadores de la polimerización se pueden utilizar también los denominados agentes iniciadores redox. Ejemplos de ellos son hidroperóxido de terc.-butilo y/o peróxido de hidrógeno en combinación con agentes reductores, tales como compuestos de azufre, p.ej. la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico, Brüggolit FF6 y FF7, Rongalit C, sulfito de sodio, disulfito de sodio, tiosulfato de sodio y un aducto con bisulfito de acetona, o con ácido ascórbico o con azúcares reductores.

50 La proporción de los agentes iniciadores o de las combinaciones de agentes iniciadores, que se emplean en el procedimiento, varía en el marco que es usual para polimerizaciones acuosas en sistemas heterofásicos. Por regla general, la proporción del agente iniciador empleado no sobrepasará un 5 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar.

De manera preferida la proporción de los agentes iniciadores empleados, referida a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar, es de 0,05 a 2,0 % en peso.

5 En este caso, la cantidad total de agente iniciador ya puede ser dispuesta previamente al comienzo de la polimerización, o de manera preferida se dispone previamente al comienzo una parte del agente iniciador y el resto se añade después de la iniciación de la polimerización en una o varias etapas o de una manera continua. La adición puede efectuarse por separado o en común con otros componentes, tales como agentes emulsionantes.

10 El peso molecular de los materiales polimerizados de las dispersiones poliméricas acuosas puede ser ajustado por adición de pequeñas cantidades de una o varias sustancias que regulan el peso molecular. Estos denominados agentes reguladores se emplean por lo general en una proporción de hasta 2 % en peso, referida a los monómeros que se han de polimerizar. Como agentes reguladores se pueden emplear todas las sustancias conocidas para un experto en la especialidad. Son preferidos p.ej. tiocompuestos orgánicos, silanos, alcoholes alílicos y aldehídos.

Además de ello, la dispersión polimérica acuosa puede contener todavía una serie de otras sustancias, tales como por ejemplo agentes plastificantes, agentes de conservación, agentes para el ajuste del valor del pH y/o agentes antiespumantes.

15 La temperatura de polimerización es por lo general de 20 a 150°C y de manera preferida de 50 a 100°C.

La polimerización tiene lugar eventualmente bajo presión, preferiblemente bajo una de 10 - 150 bares, de manera especialmente preferida de 30 a 95 bares.

20 A continuación de la reacción de polimerización propiamente dicha, puede ser deseable y/o necesario estructurar a la dispersión polimérica acuosa obtenida de manera que esté ampliamente exenta de agentes portadores de olor (odoríferos), tales como p.ej. monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede conseguirse de una manera de por sí conocida, por ejemplo, por medios físicos mediante una eliminación por destilación (en particular a través de una destilación con vapor de agua) o mediante quita con un gas inerte. Además, la disminución de la cantidad de monómeros residuales puede efectuarse también por vía química mediante una polimerización posterior iniciada por radicales, en particular mediante la acción de sistemas iniciadores redox, tal como se describen p.ej. en el documento DE-A-4.435.423. Es preferida una polimerización posterior con un sistema iniciador redox constituido a base de por lo menos un peróxido orgánico así como de un sulfito orgánico y/o inorgánico y/o derivados de ácidos sulfinicos.

30 Es especialmente preferida una combinación de métodos físicos y químicos, efectuándose, después de una disminución del contenido de monómeros residuales mediante una polimerización posterior por vía química, la disminución adicional del contenido de monómeros residuales, mediante métodos físicos, de manera preferida a <2.000 ppm (partes por millón), de manera especialmente preferida a <1.000 ppm, en particular a <100 ppm.

La polimerización se lleva a cabo usualmente a un valor del pH situado en la región menor o igual que 9. Para el ajuste del valor del pH de la dispersión polimérica se pueden utilizar en principio unos sistemas tamponadores, tales como por ejemplo sistemas tamponadores de acetato de sodio o de fosfatos.

35 De manera preferida es favorable un intervalo de valores de pH de 2 a 9, se prefiere un valor del pH situado en el intervalo entre 3 y 8.

El contenido de materiales sólidos de las dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos conformes al invento está situado en por lo menos 40 % en peso, de manera preferida entre 45 y 60 % en peso y de manera especialmente preferida entre 50 y 55 %. Los datos ponderales se refieren en tal caso a la masa total de la dispersión.

40 El invento se refiere también a la utilización de la dispersión polimérica más arriba descrita para la aplicación por toberas sobre sustratos.

La aplicación puede efectuarse en tal caso superficialmente o de manera preferida por puntos o en forma de trazos.

45 De manera preferida, los pegamentos en dispersión conformes al invento se emplean para el pegamiento de papel o de papel revestido en la fabricación en cadena de cajas plegables, sobres de cartas, prospectos y cigarrillos, produciéndose en particular unos pegamientos de papel con papel (revestidos y no revestidos) o unos pegamientos de papel con láminas de materiales sintéticos.

Una particularidad de este invento es también el hecho de que las dispersiones se pueden producir de tal manera que ellas se puedan pegar también a sustratos que sean difíciles de pegar, tales como papeles revestidos con un barniz curable por UV, sin que el estado térmico disminuya a un nivel crítico (< 60°C).

Estas utilizaciones son asimismo objeto del presente invento.

Los siguientes Ejemplos explican el invento, sin limitar a éste.

Métodos de medición

Medición de la distribución de tamaños de partículas

- 5 La medición de la distribución de tamaños de partículas se llevó a cabo con ayuda del aparato de difracción de rayos láser Mastersizer Micro Plus de la entidad Malvern. Para la evaluación de los datos de dispersamiento se utilizó la evaluación "polidispersa Mie" promediada en volumen puesta a disposición por Malvern.

Temperatura de transición vítrea

- 10 La medición de la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo con un aparato Mettler DSC 820 a 20 K/min. Se evaluó la segunda curva de calentamiento.

Ejemplo 1

En un equipo a presión con una capacidad de 60 l, provisto de un agitador, una calefacción por la camisa envolvente y unas bombas dosificadoras, se dispuso previamente una solución acuosa que se componía de los siguientes componentes:

13.109 g	de agua E (agua desionizada)
5.898 g	de Celvol® 508 (al 15 % en agua E, poli(alcohol vinílico) de la entidad Celanese
2.524 g	de Celvol® 523 (al 15 % en agua E, poli(alcohol vinílico) de la entidad Celanese
17 g	de acetato de sodio
112 g	de Genapol® T 250 (agente emulsionante no iónico sobre la base de un compuesto etoxilado de Clariant)
17,6 g	de disulfito de sodio
0,06 g	de la sal de Mohr

- 15 Los poli(alcoholes vinílicos) se disolvieron previamente en cada caso en una solución al 15 % a 90°C durante 2 horas.

- 20 La solución acuosa fue ajustada con aproximadamente 5,6 g de ácido acético a un pH de 4,8 - 5,2. El equipo fue liberado de oxígeno del aire. Un 8 % de la cantidad de acetato de vinilo (cantidad total 20.474 g) se añadió dosificadamente al reactor. La válvula para etileno fue abierta. Al mismo tiempo, la temperatura fue aumentada a 60°C y la presión de etileno fue ajustada de tal manera que a 60°C se presentase una presión de 42 bares. La cantidad total de etileno fue de 6.133 g. La válvula para etileno fue cerrada de nuevo tan solo cuando la cantidad total estuviera dentro del reactor. Las adiciones dosificadas de los agentes iniciadores redox:

- 25 5 g de Brüggolit FF7 (agente reductor de Brüggemann) en 1.519 g de agua E
44,6 g de peroxodisulfato de sodio en 1.519 g de agua
y de la cantidad restante del acetato de vinilo se comenzaron después de haber agitado durante 10 min. La duración de la adición dosificada del acetato de vinilo fue de 7,5 horas y la de los agentes iniciadores fue de 8 horas. En este caso la presión de etileno fue mantenida constante en 42 bares y la temperatura fue mantenida en 60°C. Después del final de la adición dosificada del acetato de vinilo, la tanda fue calentada en el transcurso de 60 minutos a 85°C y
30 fue mantenida durante 1 hora a esta temperatura. Para la reducción de los monómeros residuales, la tanda fue enfriada a 60°C y tratada con unos conocidos sistemas redox (p.ej. una mezcla de peróxido de hidrógeno / ácido tartárico / y la sal de Mohr) y/o se llevó a cabo un tratamiento físico.

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 1

Sustancia seca:	53 %
pH (medición con electrodos):	5
Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	5.700 mPa*s
Contenido de monómeros residuales:	<0,2 %
Temperatura de transición vítrea del material polimerizado (20 K/min):	5°C
Distribución de tamaños de partículas (Mastersizer, polidispersa, Mie)	d _w = 1,9 µm d _w /d _n = 4,5

Ejemplo 2

En un equipo a presión con una capacidad de 60 l, provisto de un agitador, una calefacción por la camisa envolvente y unas bombas dosificadoras, se dispuso previamente una solución acuosa que se componía de los siguientes componentes:

12.143 g	de agua E (agua desionizada)
5.862 g	de Celvol® 508 (al 15 % en agua E, poli(alcohol vinílico) de la entidad Celanese
2.508 g	de Celvol® 523 (al 15 % en agua E, poli(alcohol vinílico) de la entidad Celanese
111 g	de Genapol® T 250 (agente emulsionante no iónico constituido sobre la base de un compuesto etoxilado de Clariant)
31,7 g	de ácido tartárico
0,95 g	de cloruro de hierro-III (al 40 % en agua E)
5,5 g	Rongalit® C (formaldehído-sulfoxilato de sodio, de BASF)

5

Los poli(alcoholes vinílicos) fueron disueltos previamente durante 2 horas a 90°C cada vez en una solución al 15 %.

El equipo fue liberado de oxígeno del aire. A 36°C se añadió dosificadamente al reactor un 50 % de la cantidad del acetato de vinilo (cantidad total: 18.367 g). La válvula para etileno fue abierta y se introdujo a presión en el reactor un 57 % del etileno (cantidad total: 8.079 g). La válvula para etileno fue cerrada. Después de un ajuste del equilibrio durante 15 minutos se añadieron a esto en cada caso 90 g de una solución de un agente reductor (cantidad total: 85 g de Rongalit C en 1.909 g de agua E) y de una solución de un agente oxidante (cantidad total: 97 g de un peróxido de hidrógeno al 35 % en 1.909 g de agua) en el transcurso de 5 minutos. Al mismo tiempo, se llevó la temperatura interna a 80°C. Después del comienzo de la reacción (reacción exotérmica) se comenzó con las adiciones dosificadas de:

10

15

Acetato de vinilo 8.000 g en 90 minutos, y de la solución de agente reductor y de la solución de agente oxidante en 4 horas.

Al mismo tiempo la temperatura interna se controló a través de un sistema de regulación automática de las bombas para el agente oxidante y el agente reductor, de tal manera que ella estuviera situada en 80°C. La temperatura de la camisa envolvente fue ajustada fijamente a 45°C. Hacia el final del período de tiempo de adición dosificada de 4 horas (aproximadamente después de 3 horas) la velocidad de adición dosificada disminuyó grandemente y eventualmente se aumentó la temperatura de la camisa envolvente hasta 75°C en un gradiente, con el fin de mantener la temperatura interna de 80°C. Después del final de la adición dosificada del acetato de vinilo, se añadió dosificadamente a esto el resto (1.183 g) con un caudal de 3,55 kg/h. Después del final de las adiciones dosificadas se polimerizó posteriormente todavía durante 1 hora a 65°C. A continuación se hizo seguir a 65°C para la reducción de monómeros residuales un procedimiento redox (p.ej. con una mezcla de peróxido de hidrógeno / hidroperóxido de t-butilo / Rongalit C / cloruro de hierro-III) y/o se llevó a cabo un tratamiento físico.

20

25

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 2

Sustancia seca:	51 %
pH (medición con electrodos):	3
Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	5.300 mPa*s
Contenido de monómeros residuales:	< 0,2 %
Temperatura de transición vítrea del material polimerizado (20 K/min):	-5°C
Distribución de tamaños de partículas (Mastersizer, polidispersa, Mie)	d _w = 2,5 µm d _w /d _n = 14

Ejemplo 3 (de comparación):

30 Dispersión de VAE (acetato de vinilo y etileno) usual en el comercio, que está estabilizada solamente con un poli(alcohol vinílico) (PVOH).

Datos característicos de la dispersión comparativa 3

Sustancia seca:	55 %
pH (medición con electrodos):	4
Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	4.000 mPa*s
Contenido de monómeros residuales:	< 0,2 %
Temperatura de transición vítrea del material polimerizado (20 K/min):	7°C
Distribución de tamaños de partículas (Mastersizer, polidispersa, Mie)	d _w = 0,86 µm d _w /d _n = 2,28

En la Figura 1 se representa la distribución de tamaños de partículas de las dispersiones de los Ejemplos 1 hasta 3. Se reconocen las amplias distribuciones de tamaños de partículas de las dos dispersiones conformes al invento en comparación con la distribución relativamente estrecha de la dispersión de VAE del estado de la técnica.

Ejemplo 4: Uso junto a la tobera y propiedades de los pegamentos

1. Acumulación

La aplicación sobre una cinta transportadora que se mueve con rapidez fue simulada en el laboratorio por medio de una aplicación sobre un cilindro de acero inoxidable que giraba rápidamente. El cilindro tenía un diámetro de aproximadamente 26 cm y se hizo girar con una velocidad de 100 m/min. Perpendicularmente sobre el cilindro se encontraba un dispositivo con 3 toberas para la aplicación de la cola. Éstas fueron abastecidas con el pegamento mediante un sistema de conducción de manguera a través de una bomba de émbolo (presión de 5-40 bares, en los ensayos se utilizaron 10 bares). La distancia entre la tobera y el cilindro fue de 4 mm. Las toberas para la aplicación de la cola (p.ej. hhs, válvula en D) se activaron a través de un aparato electrónico de regulación. Se simuló el perfil de un pegamiento con costuras laterales de una caja plegable con una longitud de 12 cm. Se aplicaron 12 puntos de cola en una fila. La duración de una apertura de la válvula fue de 4 ms y el período de tiempo en estado cerrado entre 2 puntos fue de 2 ms. La duración total de una fila con en total 12 puntos de cola fue por consiguiente de 70 ms.

Una secuencia se componía de 4 filas, en cuyo caso entre las filas individuales regía una pausa de 55,3 ms (para la simulación de la distancia entre 2 substratos sobre la cinta transportadora). Entre 2 secuencias existía una pausa de 165,6 ms.

Este perfil fue desplazado durante un período de tiempo de 2 horas y a una distancia de 15 min se midió mediante un análisis digital de imágenes la acumulación en forma de muñón junto a la tobera. La dispersión, para estas mediciones fue diluida durante tanto tiempo hasta que ella mostró una viscosidad de aproximadamente 1.000 mPa*s. El resultado es la acumulación en mm a lo largo del tiempo en minutos.

2. Formación de desechos

La formación de desechos (en inglés tailing) fue determinada mediante un análisis digital de imágenes de las gotas aplicadas sobre el cilindro de acero inoxidable por medio de una cámara que se movía a alta velocidad. La aplicación en el caso de este experimento se efectuó en principio de una manera análoga a la que se ha descrito en el apartado 1, solamente que la velocidad de movimiento del cilindro era de 250 m/min y la distancia de la tobera al cilindro era de 10 mm. La secuencia en cadencia de la tobera fue para un punto de cola de 4 ms y entre 2 puntos de cola de 3,4 ms. El resultado indica las gotas medidas en la dirección longitudinal desde la "cabeza" hasta la "cola".

3. Velocidad de fraguado manual

3.1 Sobre la cara satinada de un cartón cortado a dimensiones de una longitud de 40 cm y una anchura de 10 cm, p.ej. un GD1 Juwel Top (250 g/m²), que había sido provisto de una escala de un cm, se aplicó el pegamento con ayuda de una rasqueta de rendija (película húmeda de 50 µm).

3.2 Directamente después de la extensión del pegamento, se colocó sobre la película de pegamento una tira de papel, por ejemplo de un papel kraft a la sosa (de 80 g/m²), cortada a las dimensiones de una longitud de 55 cm y de una anchura de 5 cm y se pegó por apriete mediante un rodillo manual.

3.3 Directamente después de la terminación del pegamiento, la tira de papel fue arrancada a mano desde el cartón con una velocidad de aproximadamente 1 cm/s hasta que se llegó a una rotura manifiestamente visible de las fibras.

3.4 Mediante la graduación a escala llevada a cabo de la tira de cartón fue posible entonces correlacionar el tramo recorrido hasta el comienzo de la rotura de las fibras con un período de tiempo (1 cm corresponde a 1 s). Este valor correspondía al período de tiempo de fraguado del pegamento y fue indicado.

4. Pegamiento de substratos (papeles barnizados con un barniz curable por UV)

Los substratos de papel revestidos con un barniz curable por UV fueron revestidos con una capa aplicada en húmedo del pegamento de 100 µm y con una anchura de 4 cm sobre la cara revestida. Los substratos pueden ser por ejemplo papeles de la entidad Weilburger Graphics GmbH. UV 360040/49 = alto peso molecular, UV 360050/59 bajo peso molecular). El pegamiento fue realizado en diferentes variantes: 1. Pegamiento de modalidad "Face to Face" (es decir de una cara revestida con otra cara revestida): pegamiento de modalidad "Face to Back" (es decir de una cara revestida con una cara no revestida). Los substratos fueron cargados durante aproximadamente 2 min con un peso de 1 kg y a continuación fueron almacenadas por lo menos durante 3 días en un recinto climatizado a 23°C y con una humedad relativa del aire de 50 %. La calidad del pegamiento fue valorada mediante arranque manual de los substratos pegados (rotura de las fibras en %).

5. Estado térmico

La cara satinada de un papel kraft a la sosa (papel Glock, 70 g /cm²), que previamente había sido revestido con una capa aplicada en húmedo del pegamento de 75 µm en una anchura de 1 cm, fue pegada sobre la cara no satinada del papel kraft a la sosa. Los substratos pegados fueron cargados durante aproximadamente 2 min con un peso de 1 kg y luego almacenados durante 24 h a la temperatura ambiente. A continuación, se cortaron desde el cuerpo compuesto de papel unas tiras con una anchura de 2,5 cm. Las tiras fueron cargadas con 200 g y colgadas a 30°C en un armario de desecación. La temperatura fue aumentada en 5°C cada 30 min. El estado térmico correspondía a la temperatura a la que la tira de ensayo es todavía retenida. El valor máximo fue de 110°C.

Tabla 1: Resultados del Ejemplo 4

Dispersión del Ejemplo	Comportamiento junto a la tobera		Propiedades del pegamento			Distribución de tamaños de partículas	
	Acumulación mm/h	Formación de desechos (mm)	Velocidad normal de fraguado (s)	Pegamiento de papeles barnizados con un barniz curable por UV (UV 360050 / 59)	Estado térmico	d _w en µm	d _w /d _n
1 (de acuerdo con el invento)	1,5	14,0	18	- (rotura de fibras 0 %)	70°C	1,9	4,87
2 (de acuerdo con el invento)	0,7	10,6	17	+ (rotura de fibras 100 %)	> 100°C	2,53	14,1
3 (de referencia)	4 (tobera obstruida)	14,6	18	- (rotura de fibras 0 %)	> 100°C	0,86	2,26

Los Ejemplos 1 y 2 conformes al invento muestran junto a la tobera una acumulación solamente muy pequeña, por el contrario, la dispersión de referencia después de 1 hora ya muestra una acumulación de > 4 mm. La formación de desechos es comparable con la del estado de la técnica. Las propiedades del pegamento en los Ejemplos conformes al invento se pueden ajustar de tal manera que ellos se peguen muy bien también sobre unos substratos no polares y difíciles de pegar y sin que se perjudique el estado térmico (Ejemplo 2).

Incluso después de una adición de 5 % de un agente plastificante (Benzoflex 2088) en el Ejemplo 2 conforme al invento, que mejora el pegamiento sobre un barniz curable por UV de alto peso molecular, conduce todavía a un estado térmico de 100°C.

La formación de desechos de las dispersiones ensayadas se representa en las Figuras 2a y 2b. La Figura 2a muestra el comportamiento de las dispersiones conformes al invento de los Ejemplos 1 y respectivamente 2. Después de 2 horas se mostró una acumulación de 1,5 mm y la tobera todavía no estaba obstruida. Adicionalmente la forma de la acumulación no es tan perturbadora como en el caso de referencia, puesto que el chorro de pegamento no es desviado de una manera incontrolada.

La Figura 2b muestra el ensuciamiento junto a la tobera en el caso de la dispersión de referencia (Ejemplo 3, obstruida después de < 60 min).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico, estabilizada con por lo menos un coloide protector combinado con por lo menos un agente emulsionante, que tiene una viscosidad de menos que 8.000 mPa*s, medida con un viscosímetro de Brookfield a 23°C, husillo nº 5 a 23 rpm, una media ponderada d_w de los tamaños de partículas (según una difracción de rayos láser) de 0,5 a 10 μm y un cociente de la media ponderada a la media numérica de los tamaños de partículas d_w/d_n de por lo menos 2,5 y el polímero posee una temperatura de transición vítrea (segunda curva de calentamiento, 20 K/min) comprendida entre -30 y +15°C.
- 10 2. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque su viscosidad es de 100 a 8.000 mPa*s, en particular de 200 a 4.000 mPa*s y de manera muy especialmente preferida de 400 a 2.000 mPa*s.
3. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque su media ponderada de los tamaños de partículas d_w es de 0,5 a 6,0 μm , en particular de 0,7 a 5,0 μm , y porque su cociente d_w/d_n es de 2,5 a 20,0, en particular de 3,0 a 15,0.
- 15 4. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero posee una temperatura de transición vítrea situada entre -20 y +5°C.
5. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque ésta se deriva de por lo menos un copolímero de éster vinílico, que es obtenible mediante polimerización en emulsión de
 - 20 A1) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con una longitud de cadena de C_1 - C_4 ,
 - A2) alfa-olefinas con 2 hasta 8 átomos de C, y/o
 - A3) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con una longitud de cadena de C_5 - C_{18} , en particular ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en posición α con 5 hasta 11 átomos de carbono en el radical de ácido,
 realizándose, en los copolímeros que se derivan de los monómeros A1 y A2 o A1 y A2 y A3 o A1 y A3, que la suma
 - 25 de los monómeros de los tipos A1, A2 y/o A3 proporciona un 100 % en peso.
- 6. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque ésta se deriva de por lo menos un copolímero de éster vinílico, que es obtenible mediante una polimerización en emulsión de los monómeros A1, A2 y/o A3 así como A4 y/o A5, significando
 - 30 A4) ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en particular de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de ácido maleico, con alcoholes saturados monovalentes, y
 - A5) otros comonómeros, que no entran dentro de los conjuntos A1 hasta A4),
 realizándose, en los copolímeros que se derivan de los monómeros A1, A2 y A4 o A1, A2 y A5 o A1, A2, A4 y A5 o A1, A2, A3 y A4 o A1, A2, A3 y A5 o A1, A2, A3, A4 y A5, o A1, A3 y A4 o A1, A3 y A5 o A1, A3, A4 y A5, que la suma de los monómeros de los tipos A1, A2 y/o A3 y/o A4 y/o A5 proporciona un 100 % en peso.
- 35 7. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, caracterizada porque ésta contiene unos copolímeros de poli(acetato de vinilo) y etileno o unos copolímeros de poli(acetato de vinilo) y etileno que adicionalmente contienen incorporadas en la polimerización de 0,5 a 40 partes en peso de ésteres del ácido acrílico y/o de ésteres del ácido metacrílico y/o de diésteres del ácido maleico con alcoholes saturados monovalentes, en particular de acrilato de butilo y/o de acrilato de 2-etil-hexilo y/o de maleato de dibutilo y/o de maleato de dioctilo.
- 40 8. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque ésta contiene copolímeros de poli(acetato de vinilo) y etileno.
- 9. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada porque el coloide protector es un poli(alcohol vinílico) o una mezcla de poli(alcoholes vinílicos).
- 45 10. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de saponificación de 70 a 100 % en moles, de manera preferida de 80 a 99 % en moles, de manera especialmente preferida de 87 a 99 % en moles, y/o porque su solución acuosa posee a 20°C una viscosidad a 20°C de 18 a 60 mPa*s, en particular de 18 a 40 mPa*s.
- 50 11. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizada porque el coloide protector se presenta en combinación con uno o varios agentes emulsionantes no iónicos.

12. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizada porque la proporción del coloide protector es de 3 a 10 % en peso y la proporción del agente emulsionante es de 0,05 a 1,5 % en peso, en cada caso referidas a la cantidad total de monómeros empleados.

5 13. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizada porque ésta tiene un límite de fluencia de 0,2 a 1,0 Pa.

14. Dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque el límite de fluencia es de 0,3 a 0,6 Pa.

10 15. Procedimiento para la producción de la dispersión acuosa de un copolímero de éster vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, mediante polimerización en emulsión de por lo menos un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático, realizándose que:

- 15 a) se dispone previamente de 2 a 10 % en peso, referido al peso total de todos los monómeros utilizados para la producción de la dispersión de un copolímero de éster vinílico, de por lo menos un poli(alcohol vinílico) con una viscosidad de la solución acuosa al 4 %, medida de acuerdo con Höppler a 20°C, de por lo menos 18 mPa*s y/o de por lo menos otro coloide protector, que no es ningún poli(alcohol vinílico) con una viscosidad de la solución acuosa al 2 %, medida de acuerdo con Höppler a 20°C, de por lo menos 1.000 mPa*s,
- 20 b) se dispone previamente de 0,05 a 5 % en peso, referido al peso total de todos los monómeros utilizados para la producción de la dispersión de un copolímero de éster vinílico, de por lo menos un agente emulsionante no iónico y/o de un agente emulsionante iónico,
- 25 c) se dispone previamente de 0 a 60 % en peso, referido al peso total de todos los monómeros utilizados para la producción de la dispersión de un copolímero de éster vinílico, del o de los monómeros,
- d) se añaden por lo menos un éster vinílico de un ácido carboxílico y por lo menos un agente iniciador de la polimerización en emulsión iniciada por radicales, a la mezcla que contiene los componentes a), b) y eventualmente c). y realizándose que
- e) el tipo y la cantidad de los monómeros se escogen de tal manera que resulte una dispersión de un copolímero de éster vinílico con una temperatura de transición vítrea comprendida entre -30 y +15°C.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque en la etapa a) se emplea una mezcla de poli(alcoholes vinílicos) con diferentes pesos moleculares.

30 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque un poli(alcohol vinílico) tiene un grado de saponificación de 70 a 100 % en moles y su solución acuosa al 4 % tiene una viscosidad a 20°C de 18 a 60 mPa*s, y porque otro poli(alcohol vinílico) tiene un grado de saponificación de 70 a 100 % en moles y su solución acuosa al 4 % tiene una viscosidad a 20°C de 2 a 18 mPa*s.

35 18. Utilización de las dispersiones acuosas de copolímeros de ésteres vinílicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 14 como un pegamento, en particular como un pegamento para la aplicación por toberas sobre sustratos.

19. Utilización de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizada porque los sustratos son unos sustratos hidrófobos, en particular superficies de papel barnizadas con un barniz curable por UV y/o láminas de materiales sintéticos.

40 20. Utilización de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizada porque el pegamento está previsto para la aplicación en forma de puntos o trazos de toberas, preferiblemente mediante chorros de pegamento con unos diámetros de menos que 6 mm, en particular con unos diámetros de 0,1 a 2 mm.

45 21. Utilización de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizada porque el pegamento se emplea para el pegamiento de papel en la fabricación en cadena de cajas plegables, sobres de cartas, prospectos y cigarrillos, en particular para la producción de pegamientos de papel con papel o pegamientos de papel con una lámina de material sintético.

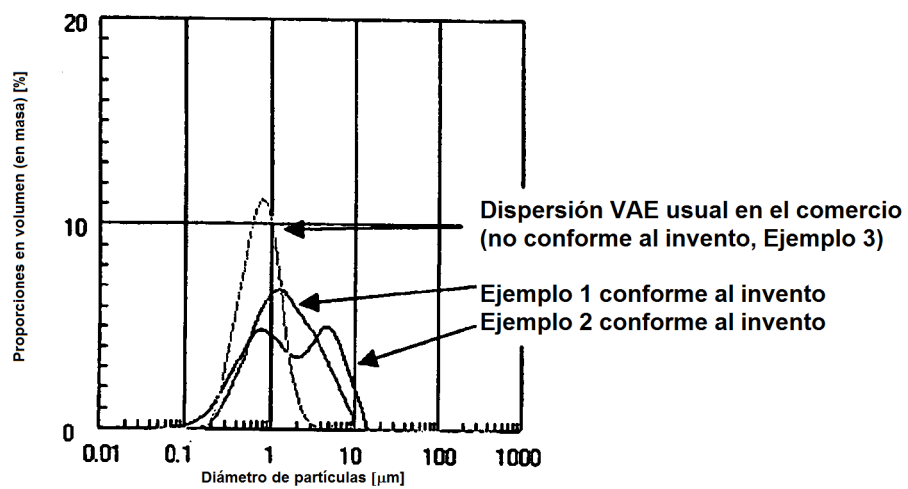


Figura 1



Figuras 2a y 2b