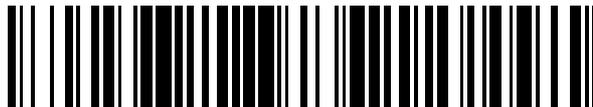


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 616**

51 Int. Cl.:

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 2/30 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2010 E 10706583 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2401310**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno mediante polimerización en emulsión**

30 Prioridad:

24.02.2009 DE 102009001097

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

08.03.2013

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**ZECHA, HELMUT y
KÖGLER, GERHARD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 397 616 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

Procedimiento para la preparación de polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno mediante polimerización en emulsión

5

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno mediante polimerización en emulsión para la producción de pegamentos con un equilibrio adhesión-cohesión mejorado. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno mediante polimerización en emulsión para la producción de pegamentos para pegar sustratos polímeros con materiales celulósicos, preferiblemente láminas de poliestireno y poli(tereftalato de etileno) con papel o bien cartón, con un equilibrio adhesión-cohesión mejorado.

10

Se conocen desde hace tiempo procedimientos de polimerización en emulsión de acetato de vinilo (VAC – siglas en alemán) con etileno, eventualmente con otros comonómeros, en fase acuosa para la preparación de dispersiones polímeras. Para conseguir una estabilidad coloidal de las dispersiones generadas se emplean, en tal caso en el procedimiento de polimerización, polímeros solubles en agua tales como, por ejemplo, poli(alcoholes vinílicos), derivados de celulosa y polivinilpirrolidona en calidad de los denominados coloides protectores o sustancias tensioactivas de bajo peso molecular, los denominados emulsionantes o tensioactivos. También se conoce bien desde hace tiempo emplear, para conseguir una buena estabilidad coloidal y/o para la regulación de los tamaños de partículas, combinaciones de poli(alcoholes vinílicos) y emulsionantes durante la polimerización.

15

20

El documento DE-OS 1595402 describe un procedimiento en el que para la mejora de la tasa de incorporación de etileno en copolímeros de acetato de vinilo-etileno se dispone previamente al menos 75% del monómero acetato de vinilo. La polimerización tiene lugar en presencia de emulsionantes no iónicos. En el documento DE-OS 2112769 se aconseja, para garantizar un transcurso uniforme de la polimerización, emplear en la copolimerización de ésteres vinílicos con etileno un sistema redox-iniciador, disponer totalmente el agente reductor con la proporción éster vinílico, el etileno así como los agentes dispersantes y aportar por dosificación solamente el componente de oxidación. En el documento US-A 3644262 se describe un procedimiento para la preparación de dispersiones de VAE (acetato de vinilo y etileno) el cual conduce a tasas de incorporación de etileno mejoradas. Para ello, la proporción de acetato de vinilo y la proporción de emulsionante y/o coloide protector se dosifican por completo o se disponen en proporciones solamente muy bajas. Este procedimiento permite incorporar hasta aproximadamente 20% de etileno en el copolímero a presiones y temperaturas bajas. Lo desventajoso es que ninguno de los productos preparados garantiza una adhesión suficiente entre los sustratos polímeros y el papel o cartón.

25

30

Las dispersiones polímeras acuosas, así generadas, a base de acetato de vinilo y etileno (dispersiones de VAE) pueden utilizarse ventajosamente como agentes aglutinantes, en particular para pegamentos, pinturas o para la unión fibra/velo. Los requisitos establecidos al perfil de propiedades de dispersiones de VAE de este tipo se volvieron cada vez más específicos en el transcurso de los años. Así, en el caso del empleo como pegamento, se ha de registrar, por ejemplo, la tendencia de que se establecen requisitos especiales al pegado de materiales con una escasa energía superficial, por ejemplo al pegar láminas de polímeros con materiales celulósicos, especialmente con papel y cartón. Dispersiones de VAE habituales no son adecuadas para ello, ya que proporcionan una adhesión demasiado baja de la asociación del pegamento. Por lo tanto, se han emprendido distintos intentos para proporcionar dispersiones de VAE con una adhesión mejorada.

35

40

El documento US-A 3708388 describe pegamentos a base de copolímeros de acetato de vinilo-etileno, los cuales están estabilizados exclusivamente con un emulsionante o emulsionantes de etoxilato de alquifoleno o con coloide protector y emulsionantes de este tipo, presentan un índice de viscosidad límite (viscosidad intrínseca) definido y pueden emplearse para la estratificación de películas. En la producción, se dispone previamente al menos 75% del acetato de vinilo (en los ejemplos, 96,5% a 100%). Para mejorar la resistencia mecánica a temperaturas elevadas se aconseja el empleo de reticulantes.

45

50

El documento EP 1212383 B1 describe un procedimiento para la producción de pegamentos con una adhesión mejorada. Para ello, se añaden a dispersiones acuosas, generadas mediante polimerización en emulsión, después de finalizada la polimerización, posteriormente 0,3 a 3,0% en peso, referido al peso total de la dispersión, de uno o varios emulsionantes. El documento enseña que se manifiesta una mejora de la adhesión sólo en el caso de una adición posterior del emulsionante, mientras que, por el contrario, el empleo de emulsionante durante la polimerización no debe conducir a ninguna mejora de la adhesión. Lo desventajoso de este modo de proceder es que no se proporciona ninguna relación equilibrada de adhesión y cohesión, la adhesión a películas de poliestireno y poliéster es demasiado baja y la velocidad de secado de las dispersiones es demasiado baja.

55

60

En el documento EP 890625 B1 se describe un polímero de látex de acetato de vinilo-etileno (VAE) mejorado y un proceso para su preparación, el cual debe ser adecuado como pegamento para el envasado y para superficies difíciles de pegar tales como polietileno, poliéster, poliéster metalizado y polipropileno orientado. El polímero se caracteriza mediante determinados valores dependientes de la temperatura del módulo de almacenamiento a una frecuencia de ensayo definida. Para la preparación se aconseja el empleo de reguladores, y en el proceso de polimerización se dispone previamente menos de 15% del acetato de vinilo en la carga previa del reactor, así como el contenido en acetato de vinilo se mantiene durante la polimerización en menos de 5%. Dispersiones polímeras obtenibles con ello poseen ciertamente una elevada adhesión de películas polímeras difíciles de pegar sobre papel o material textil. Sin embargo, el inconveniente del polímero, así generado, es que la cohesión de la unión de pegado es esencialmente demasiado baja, dado que el perfil de requisitos para el módulo de almacenamiento no permite ninguna cohesión lo suficientemente alta. Además, en calidad de emulsionante se utiliza etoxilato de alquifeno con 4 a 100 unidades de óxido de etileno. Sin embargo, emulsionantes de este tipo son extremadamente problemáticos debido a su contaminación del medio ambiente y carga para la salud.

El documento EP 385734 B1 describe un copolímero de VAE y un procedimiento de polimerización para la preparación del mismo, el cual proporciona una dispersión polímera acuosa con un contenido en sólidos de 65 a 75%. El copolímero de VAE debe ser adecuado como pegamento para los más diversos sustratos con una elevada velocidad de secado. Para la preparación se emplea una mezcla de agentes dispersantes a base de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado y un emulsionante de polioxietileno no iónico con un HLB (siglas inglesas de equilibrio hidrófilo – lipófilo) definido. El procedimiento de polimerización se caracteriza porque en una disolución acuosa que contiene todo el poli(alcohol vinílico), todo el emulsionante y todo el agente reductor, se incorporan por emulsión 40 a 90% en peso del acetato de vinilo, de modo que resulta una emulsión estable y, a continuación, después de la compresión de etileno, se aportan dosificadamente el restante 10 a 60% en peso del acetato de vinilo. Como particularidad del proceso se comprueba que 40 a 90% del acetato de vinilo se emplea en la etapa de pre-emulsión y la cantidad residual se dosifica durante la polimerización. El procedimiento no conduce a un equilibrio ponderado entre adhesión y cohesión; la adhesión a películas de poliestireno y poliéster es demasiado baja.

El documento US-A 4267090 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones de VAE, con el objetivo de mejorar la aptitud de humectación de sustrato de poli(cloruro de vinilo) y la velocidad de secado con una cohesión invariable elevada o mejorada, mediante el empleo de cantidades definidas de emulsionante (no menores que 1% y no mayores que 2%). El procedimiento de polimerización se caracteriza, además, debido a que el acetato de vinilo y la proporción de emulsionante se disponen previamente en parte y se dosifican en parte. La proporción de coloide protector y el agente oxidante se disponen previamente por completo en el documento US-A 4267090. Polímeros según el documento US-A 4267090 no conducen al equilibrio ponderado deseado de adhesión y cohesión y proporcionan valores de adhesión sólo insuficientes para las láminas de poliestireno y poliéster. Para alcanzar la cohesión requerida, determinada con el ensayo de fluencia lenta, la "viscosidad inherente" debe presentar un valor de al menos 1,9 dl/g (con los datos en el documento US 4267090 correspondientes a un índice de viscosidad límite de 1,95 dl/g) para el polímero totalmente saponificado en ácido acético concentrado. Para el polímero de VAE no saponificado con una proporción de etileno conforme a los ejemplos recogidos de 13,6% en peso, referido al monómero total, la masa molar es un factor 1,73 más elevada que para el polímero totalmente saponificado. Conforme a la relación conocida de agente de viscosidad de la masa molar M y el índice de viscosidad límite $[\eta]$ (H. G. Elias, Polymere, Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen; editorial Hüthing & Wepf, 1996, página 202 y siguientes): $[\eta] = a M^\alpha$ (con $\alpha = 0,764$), el índice de viscosidad límite del polímero no saponificado es, según ello, un factor 1,52 más elevado y asciende, por consiguiente, a al menos $[\eta] = 2,96$ dl/g (correspondiente a un valor K del polímero de al menos 125).

En el documento US-A 5571860 se propone co-polimerizar N-vinilformamida o N-vinilpirrolidona para mejorar la velocidad de secado, estabilidad térmica y adhesión de pegamentos a base de copolímeros de acetato de vinilo-etileno. La estabilidad térmica se mejora, además, mediante la incorporación de 0,5 a 10% en peso de monómero reticulable, en particular metacrilato de glicidilo (GMA). El proceso de polimerización utilizado prevé disponer previamente en el reactor 70% del acetato de vinilo empleado junto con 90% del agente dispersante empleado y dosificar el resto. En calidad de agente dispersante se emplea poli(alcohol vinílico), eventualmente en mezcla con emulsionante. Desventajosa es la copolimerización de N-vinilformamida o N-vinilpirrolidona la cual requiere temperaturas de polimerización relativamente elevadas y, con ello, presiones relativamente altas y dificulta la incorporación de etileno.

El documento EP 279384 B1 describe la preparación de dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo-etileno que se adecuan como pegamentos para envases. Se encontró que en el caso de utilizar una combinación de poli(alcohol vinílico) de bajo peso molecular y emulsionante no iónico para la estabilización de la dispersión, se

mejora la velocidad de secado del pegamento, incluso en el caso de un elevado contenido en sólidos. Durante la polimerización, se dispone previamente, al menos en parte, el poli(alcohol vinílico) de bajo peso molecular y se dispone previamente por completo la proporción de emulsionante. Lo desventajoso del producto obtenido con ello es una adhesión demasiado baja entre el sustrato celulósico y láminas de poliestireno o poliéster.

5 Misión del documento US-A 3769151 era la habilitación de un pegamento de VAE con una adhesión mejorada a películas de polímeros, en particular a polímeros de vinilo. Se describe un proceso de la polimerización en emulsión con siembra de acetato de vinilo, etileno y hasta 1% en peso de ácidos insaturados, utilizando una mezcla a base de poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados y totalmente saponificados, empleándose para la preparación de la siembra sólo poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado, y en la polimerización con siembra una mezcla con un poli(alcohol vinílico) más altamente saponificado. Además, se describe que adicionalmente durante la polimerización se pueden emplear otros aditivos sin afectar sustancialmente a las propiedades del pegamento. Como ejemplos de este tipo de aditivos que no deben tener influencia alguna sobre las propiedades adhesivas y cohesivas de la dispersión de VAE se indican emulsionantes no iónicos, catiónicos o aniónicos. Polímeros acuosos según el documento US-A 3769151 poseen una buena cohesión, pero la adhesión, en particular a poliestireno y poliéster, es demasiado baja y, con ello, totalmente insuficiente.

20 El documento GB-A 1546275 describe un procedimiento para obtener dispersiones de VAE que, en el caso de uso como adhesivos, presentan un buen equilibrio respecto a la pegajosidad, cohesión y adhesión. Tal como demuestran los ejemplos, que utilizan exclusivamente hidroxietilcelulosa como coloide protector, y los ejemplos comparativos, para obtener una buena adhesión es necesario el empleo de reguladores de la cadena y una proporción de coloide protector no superior a 1% en peso, referido al monómero total. El documento GB-A 1546275 requiere, además, índices de viscosidad límite entre 0,6 y 1,0 dl/g. Los productos, así obtenidos, poseen ciertamente buenas propiedades de adhesión, pero lo desventajoso es una cohesión demasiado baja y una velocidad de secado demasiado baja.

30 Por lo tanto, la presente invención tenía por misión mejorar claramente los inconvenientes de dispersiones habituales de VAE respecto a una adhesión demasiado baja de las películas adhesivas generadas a partir de ellas a sustratos polímeros y, en tal caso, superar los inconvenientes de polímeros conocidos que, para la mejora de la adhesión, requieren la adición separada de reguladores de la cadena (agentes de transferencia de la cadena) en relación con una cohesión demasiado baja y, con ello, habilitar una dispersión acuosa de VAE que, en calidad de pegamento, posea un equilibrio esencialmente ponderado entre propiedades adhesivas y cohesivas.

35 Debía habilitarse una dispersión de VAE, cuya película adhesiva en la asociación adhesiva dispusiera de una cohesión suficientemente elevada y, al mismo tiempo, presentara una alta adhesión frente a sustratos difíciles de pegar tales como láminas de polímeros, en particular láminas de poliestireno y láminas de poliéster. En concreto, la cohesión, medida como estabilidad térmica, debería ascender al menos a $0,2 \text{ N/mm}^2$, preferiblemente al menos a $0,3 \text{ N/mm}^2$ y, al mismo tiempo, resultan los siguientes valores de adhesión:

40 (i) $> 3,5 \text{ N/cm}$, preferiblemente al menos $4,1 \text{ N/cm}$ de resistencia a despegarse para una lámina de poli(tereftalato de etileno) Hostaphan® RN125 (lámina de PET) pegada con algodón a una velocidad de separación de 10 mm/min , y/o

(ii) al menos de $2,0 \text{ N/cm}$, preferiblemente al menos $2,5 \text{ N/cm}$ de resistencia a despegarse para una lámina de poli(tereftalato de etileno) Hostaphan® RN125 (lámina de PET) pegada con algodón a una velocidad de separación de 900 mm/min , y/o

45 (iii) al menos $4,2 \text{ N/cm}$, preferiblemente al menos $4,5 \text{ N/cm}$, de manera particularmente preferida al menos $5,0 \text{ N/cm}$ para una lámina de poliestireno Sidaplast® Polyflex 90 pegada con algodón a una velocidad de separación de 5 mm/min .

50 Misión de esta invención era igualmente habilitar un procedimiento para la polimerización en emulsión que permita aumentar la adhesión de la película adhesiva sobre dos sustratos polímeros diferentes, en particular sobre poliestireno y sobre poli(tereftalato de etileno), en al menos un 20% con respecto a un producto preparado por lo demás de manera idéntica, pero en ausencia de emulsionantes.

55 Además, es misión de la presente invención habilitar una dispersión de VAE que, junto al equilibrio adhesión-cohesión mejorado garantice una elevada velocidad de secado de la película adhesiva, es decir, permita una velocidad de atracción (AZG – siglas en alemán) de al menos 2 segundos, preferiblemente de al menos 1,5 segundos. La dispersión de VAE con un equilibrio de adhesión-cohesión mejorado y una rápida velocidad de secado debería, además de ello, poseer buenas propiedades de funcionamiento de la máquina. En la preparación de la dispersión de VAE debería poder renunciarse, conforme a la misión, a látex de siembra, reguladores de cadena y emulsionantes a base de etoxilatos de alquifenol. La dispersión de VAE con un equilibrio de adhesión-

cohesión mejorado debería, además, poseer un contenido en sólidos de al menos 56% en peso, preferiblemente de al menos 58% en peso, una viscosidad, medida como viscosidad según Brookfield Bf20, en el intervalo entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 10.000 mPas y, además de ello, debería poseer una pequeña proporción de partículas toscas (residuo del tamiz > 40 µm) menor que aproximadamente 500 ppm.

5 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno mediante polimerización en emulsión iniciada en los radicales de acetato de vinilo y 18 a 34% en peso de etileno, referido al peso total de los monómeros acetato de vinilo y etileno y, eventualmente, otros comonómeros, caracterizado porque se polimeriza en presencia de al menos un coloide protector y de 0,5 a 4% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de al menos un emulsionante no iónico etoxilado, con un radical alquilo ramificado o lineal o en forma de copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno y bajo la exclusión de reguladores de cadena, disponiéndose previamente antes del inicio de la polimerización 10 a 70% en peso del monómero acetato de vinilo y 40 a 100% en peso del monómero etileno, disponiendo previamente la proporción de coloide protector hasta 100% en peso, disponiendo previamente la proporción de emulsionante en al menos 25% en peso y aportándose por dosificación las restantes proporciones de monómeros, coloide protector y emulsionante durante la polimerización, procediéndose de manera que se cumple el criterio del proceso COP ("criterion of process") $2,5 \leq COP \leq 70$, en donde se cumple que $COP = 100 \times (ETM^{2,5} \times ETV^{-1,25} \times EA^{-2,5} \times EV^{1,5} \times VV^{-1})$, con ETM = MEt/MM, ETV = MEtV/MEt, EA = 100 ME/MM, EV = MEV/ME y VV = MVacV/MVac, con MEt = masa total de etileno en kg, MM = masa total de monómero en kg, MEtV = masa de la carga previa de etileno en kg, ME = masa total de emulsionante en kg; MEV = masa de la carga previa de emulsionante en kg; MVacV = masa de la carga previa de acetato de vinilo en kg y MVac = masa total de acetato de vinilo en kg.

25 Por lo general, la proporción de acetato de vinilo asciende a 66 hasta 82% en peso, preferiblemente a 68 hasta 80% en peso, de manera particularmente preferida a 68 hasta 78% en peso y, lo más preferido, a 68 hasta 76% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros acetato de vinilo y etileno.

30 La proporción de etileno asciende preferiblemente a 20 hasta 32% en peso, de manera particularmente preferida a 22 hasta 32% en peso y, lo más preferido, a 24 hasta 32% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros acetato de vinilo y etileno.

35 Junto a acetato de vinilo y etileno pueden polimerizarse además, eventualmente para ampliar el perfil de propiedades del polímero y cuando no se debiliten con ello las propiedades positivas en relación con el equilibrio adhesión-cohesión, sino en todo caso se mejoren, además otros comonómeros copolimerizables con ellos. Ejemplos para ello son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 3 a 18 átomos de C. Ésteres vinílicos preferidos son propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α-ramificados con 9 a 11 átomos de C, por ejemplo VeoVa9® o VeoVa10® (nombres comerciales de la razón social Hexion). Otros comonómeros adecuados son también aquellos del grupo de los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados. Ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico preferidos son ésteres tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de norbornilo. Comonómeros adecuados son también haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, u olefinas tales como propileno.

45 Preferiblemente, no se copolimerizan ninguna N-vinilformamida o N-vinilpirrolidona. La proporción de comonómeros de este tipo, referida a la cantidad total de acetato de vinilo y etileno, puede oscilar entre aproximadamente 1 y 40% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 5 y 25% en peso.

50 Eventualmente, pueden copolimerizarse además 0,05 a 10% en peso, referido a la cantidad de acetato de vinilo y etileno, de otros comonómeros (monómeros auxiliares). Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; monoésteres y diésteres del ácido fumárico y del ácido maleico tales como los ésteres dietílico y diisopropílico, así como anhídrido del ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o bien sus sales, preferiblemente ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanoico. Otros ejemplos son comonómeros pre-reticulantes tales como comonómeros varias veces etilénicamente insaturados, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o comonómeros post-reticulantes, por ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), éster metílico del ácido metilacrilamidoglicólico (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA), carbamato de N-metilolalilo, alquil-éteres

tales como el isobutoxi-éter o ésteres de la N-metilolacrilamida, de la N-metilolmetacrilamida o del carbamato de N-metilolalilo. También son adecuados comonomeros epóxido-funcionales tales como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Otros ejemplos son comonomeros silício-funcionales tales como acriloxipropiltri(alcoxi)- y metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, viniltrialcoxisilanos y vinilmetildialcoxisilanos, pudiendo estar contenidos como

5 grupos alcoxi, por ejemplo, radicales metoxi-, etoxi- y etoxipropilenglicoléter. También se pueden mencionar monómeros con grupos hidroxilo o CO, por ejemplo ésteres hidroxialquílicos del ácido metacrílico y del ácido acrílico tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, así como compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo.

10 Los más preferidos son polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno sin otras unidades comonomeras ni monómeros auxiliares.

El peso molecular medio de los polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno se caracteriza, tal como es habitual y está difundido en la práctica industrial, por el valor K según Fikentscher (H. Fikentscher, Cellulosechemie 13(1932)58; compárese también en W. Philippoff: Viskosität der Kolloide, editorial Theodor Steinkopff, 1942, pág. 172), obtenido a partir de mediciones de la viscosidad teniendo en cuenta la norma DIN 51562. El valor K de los polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno asciende a $75 \leq \text{valor K} < 125$, preferiblemente a 75 hasta 120, más preferiblemente a 80 hasta 115, de manera particularmente preferida a 80 hasta 110, en particular a 85 hasta 105. El valor K según Fikentscher se correlaciona de manera inequívoca con el índice de viscosidad límite $[\eta]$ según Staudinger (véase, p. ej. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, pág. 308 y siguientes); éste asciende según ello, de acuerdo con la invención, a $1,14 \leq [\eta] < 2,91 \text{ dl/g}$, preferiblemente a $1,14 \text{ dl/g} \leq [\eta] \leq 2,74 \text{ dl/g}$, más preferiblemente a $1,29 \text{ dl/g} \leq [\eta] \leq 2,53 \text{ dl/g}$, de manera particularmente preferida a $1,29 \text{ dl/g} \leq [\eta] \leq 2,33 \text{ dl/g}$ y, en particular, a $1,44 \text{ dl/g} \leq [\eta] \leq 2,14 \text{ dl/g}$.

15

20

25 La polimerización tiene lugar según el procedimiento de polimerización en emulsión, ascendiendo la temperatura de polimerización, por lo general, a 40°C hasta 100°C, preferiblemente a 50°C hasta 90°C y, en particular, a 60°C hasta 80°C. La presión de polimerización se encuentra, por lo general, entre 40 y 100 bar, preferiblemente entre 45 y 90 bar y varía, en particular, entre 45 y 85 bar en función de la dosificación de etileno. El inicio de la polimerización tiene lugar con las combinaciones de redox-iniciador habituales para la polimerización en emulsión.

30

Ejemplos de iniciadores de la oxidación adecuados son las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, t-butilperóxido, t-butilhidroperóxido, peroxodifosfato potásico, peroxopivalato de t-butilo, hidroperóxido de cumol, monohidroperóxido de isopropilbenceno, azobisisobutironitrilo. Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los iniciadores mencionados se emplean, por lo general, en una cantidad de 0,05 a 2,0% en peso, referido al peso total de los monómeros.

35

Agentes reductores adecuados son los sulfitos y bisulfitos de los metales alcalinos y de amonio, por ejemplo sulfito de sodio, los derivados del ácido sulfoxílico tales como sulfoxilato-formaldehído de zinc o de metal alcalino, por ejemplo sulfoxilato-formaldehído de sodio (Brüggolit®) y ácido (iso)ascórbico así como ácido tartárico. Se prefieren sulfoxilato-formaldehído de sodio y ácido (iso)ascórbico y sus sales tales como, p. ej., isoascorbato de Na, y ácido tartárico. La cantidad de agente reductor asciende preferiblemente a 0,05 hasta 3% en peso, referido al peso total de los monómeros.

40

45 Se prefiere la combinación de redox-iniciador a base de peróxido de hidrógeno y sulfoxilato-formaldehído de Na. En tal caso, el peróxido de hidrógeno se emplea, por lo general, en una cantidad de 0,06 a 0,4% en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3% en peso, de manera particularmente preferida de 0,15 hasta 0,25% en peso, referido al monómero total. La relación de agente oxidante a agente reductor asciende entonces, por lo general, a 10 : 70 hasta 10 : 3, preferiblemente a 10 : 60 hasta 10 : 6 y, de manera muy particularmente preferida, a 10 : 60 hasta 10 : 10 partes en peso.

50

Coloides protectores preferidos son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados, los denominados poli(alcoholes vinílicos) estándares, con un grado de hidrólisis medio de 85 a 99,9% en moles. Por una parte, se prefieren poli(alcoholes vinílicos) estándares parcialmente saponificados o mezclas de este tipo de poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis medio de 86 a 96% en moles. Se prefieren particularmente poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis medio de 86 a 90% en moles, preferiblemente en cada caso con un grado de polimerización medio másico de 600 a 2.000. Para el ajuste de la viscosidad de la dispersión polímera resultante puede ser ventajoso emplear mezclas de poli(alcoholes vinílicos) con diferente grado de polimerización, pudiendo los grados de polimerización de los componentes individuales ser menores o mayores que el grado de polimerización medio másico de 600 a 2.000 de

55

60

la mezcla.

Por otra parte, se prefieren también poli(alcoholes vinílicos) estándares totalmente saponificados con un grado de hidrólisis medio de 96,1 a 99,9% en moles, preferiblemente con un grado de hidrólisis medio de 97,5 a 99,5% en moles, solos o en mezclas con poli(alcoholes vinílicos) estándares parcialmente saponificados, estando caracterizados los poli(alcoholes vinílicos) totalmente saponificados preferiblemente por un grado de polimerización medio másico de 600 a 3.500.

Sin embargo, también es posible emplear, junto a poli(alcoholes vinílicos) estándares de este tipo, poli(alcoholes vinílicos) modificados tales como, por ejemplo, aquellos que portan grupos funcionales tales como, p. ej., grupos acetoacetilo, o aquellos que contienen unidades comonomeras tales como, p. ej., poli(alcoholes vinílicos) modificados con laurato de vinilo o modificados con éster vinílico del ácido versático o – y, preferiblemente, – poli(alcoholes vinílicos) modificados con etileno que se conocen, por ejemplo, bajo el nombre comercial EXCEVAL®, solos o en combinación con los poli(alcoholes vinílicos) estándares mencionados. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con etileno preferidos tienen una proporción de etileno de hasta 12% en moles, preferiblemente de 1 a 7% en moles y, de manera particularmente preferida, de 2 a 6% en moles; en particular 2 a 4% en moles. El grado de polimerización medio másico asciende en cada caso a 500 hasta 5.000, preferiblemente a 2.000 hasta 4.500 y, de manera particularmente preferida, a 3.000 hasta a 4.000. El grado de hidrólisis medio es, por lo general, mayor que 92% en moles, preferiblemente 94,5 a 99,9% en moles y, de manera particularmente preferida, 98,1 a 99,5% en moles. Naturalmente, también es posible y, eventualmente, ventajoso utilizar mezclas de diferentes poli(alcoholes vinílicos) modificados con etileno solas o en combinación con poli(alcoholes vinílicos) estándares parcialmente saponificados y/o totalmente saponificados.

Coloides protectores adecuados son también derivados de celulosa solubles en agua, por ejemplo y, preferiblemente, hidroxietilcelulosa, con viscosidades en disoluciones acuosas al 2% en peso de ≤ 6.500 mPas, preferiblemente de ≤ 3.500 mPas, de manera particularmente preferida de ≤ 1.500 mPas y, en particular, de ≤ 500 mPas. Coloides protectores adecuados son, además, polivinilpirrolidonas con valores K entre 10 y 30. También puede ser ventajoso emplear mezclas de los poli(alcoholes vinílicos) mencionados con derivados de celulosa solubles en agua y/o polivinilpirrolidonas o mezclas de derivados de celulosa solubles en agua y polivinilpirrolidonas. Soluble en agua significa que su solubilidad en agua asciende, bajo condiciones normales, a > 1 g/100 ml de agua.

Los coloides protectores se añaden durante la polimerización, por lo general, en una cantidad de, en total 1 a 4% en peso, preferiblemente de 1,5 a 3,5% en peso, de manera particularmente preferida de 2 a 3,5% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros.

Sorprendentemente, se encontró que la elección de los emulsionantes empleados durante la reacción de polimerización en función del tipo y cantidad controla de manera muy decisiva el equilibrio adhesión-cohesión de los polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno. Polímeros que se diferencian según el tipo proporción de los emulsionantes pueden presentar, en comparación con polímeros exentos de emulsionantes y preparados de la misma manera, valores de adhesión mayores o menores sobre sustratos polímeros diferentes. Una mejora de la adhesión de al menos 20% sobre al menos dos sustratos polímeros diferentes tales como, p. ej. sobre una lámina de poli(tereftalato de etileno) y sobre una lámina de poliestireno sólo es posible con emulsionantes o mezclas de emulsionantes específicos. Debido a los problemas medioambientales y de salud conocidos deberían excluirse etoxilatos de alquifeno.

Emulsionantes adecuados son emulsionantes etoxilados no iónicos con un radical alquilo ramificado o lineal, o en forma de copolímeros de óxido de etileno- óxido de propileno. Se prefieren alcoholes grasos etoxilados, incluidos oxoalcoholes, con un radical alquilo ramificado o de cadena lineal, presentando el radical alquilo 4 a 40 átomos de C, preferiblemente 8 a 18 átomos de C, y estando etoxilado con 2 a 60, preferiblemente 4 a 40 unidades de óxido de etileno. Ejemplos de ellos son alcoholes grasos C_{12} a C_{14} con 3 a 40 unidades de óxido de etileno, alcoholes grasos C_{13} a C_{15} (oxoalcoholes) con 3 a 40 unidades de óxido de etileno, alcoholes grasos C_{16} a C_{18} con 11 a 60 unidades de óxido de etileno, alcoholes grasos C_{10} o C_{13} (oxoalcoholes) con 3 a 40 unidades de óxido de etileno, mono-oleato de polioxietilensorbitán con 20 unidades de óxido de etileno. Alcoholes grasos etoxilados particularmente preferidos son en este caso los óxido de polietileno-éteres con 2 a 60 unidades de óxido de etileno de alcoholes lineales (tales como alcohol oleílico, alcohol estearílico) o alcohol isotridecílico. En calidad de emulsionantes etoxilados no iónicos se prefieren también copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) con una proporción de óxido de etileno de 10 a 40% en peso y una masa molar de 1.500 a 3.000. Se prefieren particularmente copolímeros de OE-OP con una proporción de OE de 10 a 30% en peso. Ventajosamente, también pueden emplearse mezclas de los emulsionantes mencionados.

Si sólo se emplea un único emulsionante, se prefieren etoxilatos de isotridecilo no iónicos con 2 a 60 unidades de OE, de manera particularmente preferida con 4 a 40 unidades OE, de la forma más preferida, con 4 a 35 unidades de OE. Se prefieren también alcoholes grasos etoxilados no iónicos con 4 a 40 unidades de OE así como copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) con una proporción de óxido de etileno de 10 a 30% en peso y una masa molar de 1.500 a 3.000.

Si se emplean mezclas de emulsionantes, se prefieren mezclas a base de dos alcoholes isotrideclicos etoxilados no iónicos, conteniendo un componente 4 a 18 unidades de OE y presentando el segundo componente 12 a 40 unidades de OE. Se prefieren también mezclas a base de un alcohol isotrideclico etoxilado no iónico con 2 a 60 unidades de OE y un emulsionante no iónico, lineal, etoxilado. Ejemplos de emulsionantes no iónicos lineales, miscibles, son alcoholes grasos lineales con 4 a 40 unidades de OE así como copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) con una proporción de óxido de etileno de 10 a 40% en peso.

Se prefieren también mezclas a base de uno o varios alcoholes isotrideclicos etoxilados no iónicos con 2 a 60 unidades de OE y emulsionantes aniónicos, preferiblemente emulsionantes aniónicos etoxilados. Ejemplos de emulsionantes aniónicos etoxilados miscibles son alquilétersulfatos lineales a base de alcoholes grasos lineales con 4 a 40 átomos de C y 4 a 40 unidades de OE o semiésteres del ácido sulfosuccínico de alcoholes grasos lineales con 4 a 40 átomos de C y 4 a 40 unidades de OE. La proporción de emulsionantes aniónicos, preferiblemente emulsionantes aniónicos etoxilados en la mezcla asciende a lo sumo a 50% en peso, preferiblemente a lo sumo a 30% en peso y, de manera particularmente preferida, a lo sumo a 20% en peso, referido al peso total de la mezcla de emulsionantes.

El emulsionante se añade para la polimerización, por lo general, en una cantidad de en total 0,5 a 4% en peso, preferiblemente 0,8 a 3% en peso, de manera particularmente preferida 1,0 a 2,5% en peso y, lo más preferido, 1,2 a 2,2% en peso, en cada caso referida al peso total de los monómeros.

Para la polimerización se disponen previamente en el reactor, antes de su inicio, de la proporción de acetato de vinilo 10 a 70% en peso, preferiblemente 10 a 50% en peso, de manera particularmente preferida 15 a 50% en peso y, lo más preferido, 22 a 42% en peso.

De la proporción de etileno se disponen previamente en el reactor, antes del inicio, 40 a 100% en peso, preferiblemente 50 a 100% en peso y, en particular, 50 a 75% en peso.

Si además de acetato de vinilo y etileno se utilizan otros comonomeros o también los denominados monómeros auxiliares, entonces es posible disponer a estos en el reactor, en su conjunto, antes del inicio o dosificarlos en su conjunto durante la reacción. Comonomeros o monómeros auxiliares de este tipo también pueden disponerse en parte y dosificarse en parte.

Hasta el 100% en peso de los coloides protectores se disponen previamente en el reactor antes del inicio de la polimerización, preferiblemente se dispone previamente al menos 20% en peso, de manera particularmente preferida al menos 50% en peso de los coloides protectores y, lo más preferido, se dispone el 100% en peso de los coloides protectores.

La proporción de emulsionante se dispone previamente en el reactor, antes del inicio de la polimerización, en un 25 hasta 100% en peso, preferiblemente al menos hasta un 40% en peso, de manera particularmente preferida hasta 55 a 85% en peso y, lo más preferido, hasta 62 a 82% en peso, en cada caso referido al peso del emulsionante empleado en su conjunto.

El iniciador se aporta preferiblemente dosificadamente en su conjunto. En el caso de utilizar una combinación de redox-iniciador, se dispone previamente, al menos en parte, preferiblemente uno de los dos componentes, de manera particularmente preferida se dispone previamente, al menos en parte, el componente de agente reductor.

Junto a la elección del o de los componentes emulsionantes en función del tipo y cantidad así como de su distribución en carga previa del reactor y dosificación se manifestó también de una influencia decisiva sobre el equilibrio adhesión-cohesión la distribución de los dos componentes monómeros acetato de vinilo y etileno en la carga previa del reactor y la dosificación. Sin ligarnos a aspectos teóricos de la polimerización de acetato de vinilo y etileno en emulsión, los autores de la invención interpretan esto último como la influencia de una composición de copolímeros que se modifica en el tiempo en el transcurso de la reacción de polimerización, la cual es controlada mediante la distribución de los monómeros acetato de vinilo y etileno en la carga previa del reactor y las dosificaciones, y controla el equilibrio adhesión-cohesión del polímero:

para polímeros en emulsión habituales y ampliamente difundidos de acetato de vinilo y etileno, preparados en presencia de coloide protector, en particular en presencia de poli(alcohol vinílico) y en ausencia de emulsionante es

conocido que la adhesión aumenta cuanto más pobre en etileno sea el copolímero para valores de conversión de monómeros bajos, y a la inversa. Lo desventajoso de la adhesión para polímeros de este tipo es, por el contrario, que cuanto más se reduzca la proporción de etileno en el copolímero desde valores superiores para bajos valores de conversión con una conversión creciente de monómero al valor final que viene determinado por la proporción total de etileno en el copolímero. Lo primero se consigue, de manera conocida, en el caso de la polimerización en ausencia de emulsionantes debido a que la proporción de etileno en el reactor es relativamente baja antes del inicio de la reacción, y la proporción de acetato de vinilo en el reactor es relativamente elevada en el reactor antes del inicio.

Por lo tanto, fue totalmente sorprendente encontrar que en el caso de la polimerización en presencia de emulsionantes empleados de acuerdo con la invención, la adhesión aumentara claramente – y no disminuyera, por ejemplo – cuanto más rico en etileno fuese el copolímero para bajos valores de conversión de monómeros, y a la inversa. Es particularmente ventajoso para el equilibrio de adhesión-cohesión pretendido que la proporción de etileno en el copolímero sea unitaria a lo largo del transcurso de la polimerización o que la proporción de etileno en el copolímero disminuya desde un valor superior para conversiones bajas con una conversión creciente en los monómeros. Por el contrario, lo desventajoso de la adhesión es que aumente hasta el valor final la proporción de etileno en el copolímero desde valores bajos para valores de conversión bajos con una conversión creciente de monómero. Lo primero se alcanza en la polimerización en presencia de emulsionantes empleados de acuerdo con la invención debido a que la proporción de etileno en el reactor es relativamente elevada antes del inicio de la reacción, y la proporción de acetato de vinilo en el reactor es relativamente baja antes del inicio en el reactor. Sin embargo, por ejemplo si se elige la proporción de carga previa de etileno en 100% en peso y, al mismo tiempo, la proporción en la carga previa de acetato de vinilo en menos de aproximadamente 10% en peso, entonces esto no solo puede conducir a problemas en relación con valores de presión iniciales inadmisiblemente elevados en el reactor, sino que entonces ya no se garantiza el equilibrio adhesión-cohesión requerido, dado que la cohesión disminuye demasiado intensamente.

Tal como lo aclara la descripción hasta ahora hecha de la invención, el equilibrio adhesión-cohesión puede ajustarse de manera sorprendente mediante varios parámetros. Estos son, en esencia, la proporción de etileno referida al monómero total, ETM; la proporción de etileno de la carga previa referida al etileno total, ETV; la proporción de emulsionante referida al monómero total, EA; la proporción de carga previa de emulsionante referida al emulsionante total, EV; y la proporción de acetato de vinilo de carga previa referida al acetato de vinilo total, VV; estando definido de acuerdo con la invención el tipo de emulsionante. En tal caso, las proporciones son en cada caso partes en peso.

El equilibrio adhesión-cohesión requerido se garantiza debido a que la combinación de estos parámetros se elige dentro de los intervalos límites predeterminados, de modo que, por lo general, se cumpla el siguiente criterio de proceso COP (criterion of process):

$$2,5 \leq COP \leq 70, \text{ en donde se cumple que} \\ COP = 100 \times (ETM^{2,5} \times ETV^{1,25} \times EA^{2,5} \times EV^{1,5} \times VV^{-1})$$

En tal caso, los parámetros están definidos como sigue:

$$ETM = MEt/MM, ETV = MEtV/MEt, EA = 100 ME/MM, EV = MEV/ME \text{ y } VV = MVAcV/MVac.$$

Las distintas magnitudes significan: MEt: masa total de etileno en kg; MM: masa total de monómero en kg; MEtV: masa de la carga previa de etileno en kg; ME: masa total de emulsionante en kg; MEV: masa de la carga previa de emulsionante en kg; MVAcV: masa total de la carga previa de acetato de vinilo en kg; y MVAc: masa total de acetato de vinilo en kg. El valor COP está definido por la ecuación indicada sólo cuando todos los parámetros se encuentran dentro de los valores límites indicados y el componente emulsionante se haya elegido de acuerdo con la invención.

El equilibrio adhesión-cohesión requerido se garantiza particularmente debido a que el criterio del proceso se elige ventajosamente entre $3,0 \leq COP \leq 65$, preferiblemente en $3,0 \leq COP \leq 60$, de manera particularmente preferida en $3,5 \leq COP \leq 55$.

El valor del criterio inferior y el superior, LL (límite inferior) y UL (límite superior), puede variarse dentro de los límites indicados en función del emulsionante o bien de la mezcla de emulsionantes utilizada y en función del tipo y proporción del coloide protector. Los valores límites LL se indican redondeados exactamente a un decimal, los valores límite UL se indican exactamente redondeados a números enteros. Al rebasar por debajo los valores límites LL, no se han de garantizar, por norma general, los requisitos relativos a la adhesión. Al rebasar por encima los valores límites UL no se han de garantizar, por norma general, los requisitos de la cohesión.

Al llevar a cabo la polimerización en emulsión se procede, por lo general, de modo que los componentes mencionados de la mezcla de reacción (monómeros, coloide protector, emulsionante) se disponen en las proporciones mencionadas y, a continuación, la tanda se calienta hasta la temperatura de polimerización.

Ventajosamente, a mayor escala, la carga previa del reactor se calienta antes del inicio hasta una temperatura que se encuentra entre 10°C y 40°C por debajo de la temperatura de polimerización deseada, y el calor de la reacción exotérmica se aprovecha para calentar el reactor hasta la temperatura de reacción. Después de alcanzar la temperatura de polimerización, se aporta dosificadamente el iniciador o bien, en el caso de una combinación de redox-iniciador, el agente oxidante y el agente reductor y se comienza con la aportación dosificada uniforme de las cantidades residuales de monómero, emulsionante y, eventualmente, coloide protector, después del arranque exotérmico de la polimerización.

El valor del pH durante la reacción de polimerización asciende a aproximadamente a 2 hasta 7, de preferencia aproximadamente a 3 hasta 6 y, de manera particularmente preferida, a aproximadamente 3,5 a 5,5. Para ello, puede ser necesario ajustar el valor del pH de la carga previa del reactor, antes del inicio, a valores del pH menores que 6, preferiblemente menores que 5 y, de manera particularmente preferida, en el intervalo entre 3 y 4. Para el ajuste del valor del pH se adecuan ácidos inorgánicos u orgánicos conocidos, de los cuales se prefieren particularmente ácido fosfórico y ácido fórmico. También es posible aportar sustancias tampón habituales a la carga previa del reactor antes del inicio o dosificarlas durante la reacción, preferiblemente se puede renunciar a sustancias tampón de este tipo.

En una forma de realización preferida se procede de modo que se utiliza 22 a 32% en peso de etileno, referido al monómero total acetato de vinilo y etileno (en ausencia de otros comonómeros), 1,5 a 3,5% en peso, referido al monómero total, de coloides protectores, en particular de poli(alcoholes vinílicos) convencionales parcialmente saponificados con un grado de polimerización medio másico de 600 a 2.000 y un grado de hidrólisis medio de 86 a 96% en moles, o de poli(alcoholes vinílicos) convencionales totalmente saponificados con un grado de polimerización medio másico de 600 a 3.500 y un grado de hidrólisis medio de 96,1 a 99,9% en moles, de poli(alcoholes vinílicos) modificados, en particular de poli(alcoholes vinílicos) modificados con etileno, con un grado de polimerización medio másico de 500 a 4.500 y un grado de hidrólisis medio de 94,5 a 99,9, o hidroxietilcelulosa con viscosidades, en disolución acuosa al 2% en peso, de ≤ 1.500 mPas, o mezclas de los coloides protectores mencionados y 1 a 2,5% en peso, referido al monómero total, de emulsionante o emulsionantes etoxilados no iónicos con 4 a 40 unidades de OE y una cadena de alquilo lineal o ramificada con entre 8 y 18 átomos de C, y se disponen previamente en el reactor 15 a 50% en peso de la proporción de acetato de vinilo, 50 a 75% en peso de la proporción de etileno, 100% de la proporción de coloide protector, 50 a 85% en peso de la proporción de emulsionante y una parte del componente agente reductor antes del inicio, la carga previa en el reactor se ajusta a un valor del pH entre 3 y 4 y se calienta hasta una temperatura de partida de 10°C a 40°C por debajo de la temperatura de reacción. La reacción puede iniciarse a continuación mediante dosificación paralela del agente oxidante peróxido de hidrógeno y del agente reductor formaldehido-sulfoxilato de Na, y continuarse poco después del comienzo de la reacción exotérmica con una dosificación paralela uniforme de acetato de vinilo, etileno, disolución acuosa de emulsionante y dosificaciones de redox-iniciador continuas. En tal caso, la dosificación de etileno y la dosificación de emulsionante pueden terminar con la dosificación de acetato de vinilo, preferiblemente la dosificación de etileno y la dosificación de emulsionante finalizan antes del término de la dosificación de acetato de vinilo. En particular, es ventajoso finalizar la dosificación de emulsionante ya con una proporción de 50 a 75% en peso de la proporción de acetato de vinilo dosificada. Al final de la dosificación de acetato de vinilo, eventualmente a velocidades elevadas, las dosificaciones de redox-iniciador se prolongan hasta que haya remitido la reacción exotérmica y/o el contenido en acetato de vinilo que no ha reaccionado haya disminuido a menos de 2% en peso, preferiblemente a menos de 1% en peso, referido a la cantidad total, de dispersión acuosa. A continuación, durante la transferencia del contenido del reactor a un recipiente dispuesto a continuación, o en este recipiente dispuesto a continuación, se reduce en el reactor la proporción de monómero que no ha reaccionado como mínimo a menos de 0,1% en peso, referido a la dispersión acuosa, mediante polimerización posterior, con adición de otros componentes de redox-iniciador y/o mediante separación por arrastre con vapor conocida.

La masa molar media del copolímero a base de acetato de vinilo y etileno se caracteriza en este caso por su valor K o bien el índice de viscosidad límite $[\eta]$. Relaciones generales entre el índice de viscosidad límite y una masa molar media se describen, p. ej., en H. -G. Elias, Polymere, Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen, editorial Hüthing & Wepf, 1996, pág. 197 y siguientes. De manera conocida, la masa molar disminuye con un contenido creciente en etileno de un copolímero de acetato de vinilo-etileno. Aquí se encontró ahora que la masa molar, caracterizada por el valor K o por el índice de viscosidad límite, depende de manera considerablemente sorprendente y bajo condiciones por lo demás constantes, también del tipo y cantidad de la proporción de emulsionante y de su distribución entre la carga previa en el reactor y la dosificación, así como la distribución de los dos monómeros acetato de vinilo y etileno entre la carga previa en el reactor y la dosificación, de modo que estos pueden elegirse en los límites indicados de forma que en el caso de una proporción de etileno en el monómero total entre 18 y 34% en peso, se pueden alcanzar valores K de $75 \leq \text{valor K} < 125$, lo cual contribuye

entonces a garantizar los valores de adhesión claramente mejorados exigidos sobre sustratos difíciles de pegar, en particular a láminas de poliestireno y láminas de poli(tereftalato de etileno) en el caso de una cohesión suficientemente buena de la película de pegamento, es decir, el equilibrio de adhesión-cohesión claramente mejorado.

5 De manera conocida, proporciones de emulsionante en dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo-etileno acuosas contenidas en el poli(alcohol vinílico) pueden influir positivamente sobre la adhesión, sin que ello vaya acompañado de una modificación del valor K o bien del índice de viscosidad límite (compárese el documento EP 1212383 B1). Con el procedimiento de acuerdo con la invención se ha conseguido ahora aumentar los valores de
10 adhesión medidos en unidades de fuerza/longitud, p. ej. N/cm, con una velocidad de extracción definida en unidad de longitud por tiempo, p. ej. mm/min, en el caso de una cohesión suficientemente buena, calculada como estabilidad térmica en N/mm², a al menos dos sustratos polímeros arbitrarios diferentes, en particular poliestireno y poli(tereftalato de etileno), en cada caso en al menos 20% y, en parte, claramente por encima de ello, comparado con polímeros que fueron polimerizados bajo condiciones por lo demás iguales, pero en ausencia de
15 emulsionantes.

Frente a dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo-etileno (dispersiones de VAE) acuosas hasta ahora conocidas, los productos obtenidos con el procedimiento de acuerdo con la invención muestran una adhesión considerablemente mejorada en el pegado de láminas de material sintético con sustratos celulósicos tales como
20 papel, cartón, tejido de algodón. Frente a pegamentos hasta ahora conocidos a base de dispersiones de VAE se mantiene en tal caso el equilibrio entre adhesión y cohesión.

Con ello, se ha conseguido habilitar dispersiones acuosas de VAE que presenten un valor de cohesión, medido como estabilidad térmica de al menos 0,2 N/mm², en particular de al menos 0,3 N/mm² y que muestran al mismo tiempo elevados valores de adhesión en sustratos difíciles de pegar:
25 una adhesión de > 3.5 N/cm de resistencia a despegarse para una lámina de poli(tereftalato de etileno) Hostaphan® RN125 pegada con algodón a una velocidad de separación de 10 mm/min;
una adhesión de al menos 2,0 N/cm con una velocidad de separación de 900 mm/min;
30 una adhesión de al menos 4,2 N/cm para una lámina de poliestireno Sidaplast® Polyflex 90 pegada con algodón a una velocidad de separación de 5 mm/min.

Además de ello, las dispersiones acuosas de VAE muestran una elevada velocidad de secado de la película adhesiva, la cual, medida como velocidad de atracción (AZG), alcanza valores de al menos 2 segundos, preferiblemente de al menos 1,5 segundos.
35

Las dispersiones acuosas obtenibles con el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un contenido en sólidos, por lo general, de $\geq 56\%$, preferiblemente $\geq 58\%$. La viscosidad de las dispersiones acuosas oscila, por lo general, entre 1.000 y 10.000 mPas, medida como viscosidad según Brookfield Bf20, con contenidos en sólidos en el intervalo de 56% a 62%. Se obtienen dispersiones finamente divididas con una proporción muy pequeña de
40 partículas toscas: el residuo del tamiz > 40 μm es menor que 500 ppm.

Las dispersiones de VAE obtenidas con el procedimiento de acuerdo con la invención se adecuan para su uso como o en pegamentos para el pegado de diferentes sustratos, preferiblemente de papel, cartón, madera, materiales fibrosos y materiales sintéticos tales como láminas polímeras, por ejemplo láminas de polietileno,
45 poli(cloruro de vinilo), poliamida, poliéster, poliestireno o sustratos de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Las dispersiones de VAE encuentran uso, en particular, como pegamentos para papel, pegamentos para envases, pegamentos para madera y pegamentos para materiales fibrosos tejidos y no tejidos. Las dispersiones de VAE son particularmente adecuadas para el pegado de sustratos celulósicos, en particular papel, cartón o tejido de algodón, en cada caso con materiales sintéticos, en particular con láminas de materiales sintéticos o para el pegado de
50 materiales sintéticos entre sí, por ejemplo para pegados de lámina/lámina.

Los siguientes Ejemplos sirven para explicar la invención sin limitar ésta a los ejemplos indicados.

55 Primeramente se describen los métodos de ensayo para valores característicos de dispersión y los métodos de ensayo para la determinación de las propiedades de los pegamentos:

Métodos de ensayo para valores característicos de la dispersión:

60 Contenido en sólidos / residuo de secado (FG)

Para la determinación del contenido en sólidos, en porcentaje referido a la dispersión, se pesaron aproximadamente 0,3 g de dispersión de polímeros y se secaron en el armario de secado por aire circulante en forma de una película delgada durante 30 minutos a 150°C. El residuo de secado se volvió a pesar, después de enfriar en el desecador a través de gel de sílice, y el contenido en sólidos se calculó en % en peso referido a la dispersión, a partir del residuo y de la cantidad pesada.

5 Viscosidad (Bf20)

La viscosidad de la dispersión se midió después de regulación de la temperatura a 23°C con un viscosímetro Brookfield, utilizando un husillo 5 a 20 rpm. La viscosidad se indica en mPas. Para una mejor capacidad de comparación, los valores de viscosidad, Bf20_{EX}, medidos con un contenido en sólidos experimental FG_{EX}, se convirtieron en un contenido en sólidos de 60%; con una aproximación satisfactoria se cumple para las dispersiones de polímeros aquí examinadas:

10 Bf20 (60%) = Bf20_{EX} * EXP (0,5 *(60 - FG_{EX})).

15 Tamaños de partículas (x_{3,50})

Para determinar una distribución del tamaño de partículas con el aparato de medición Beckmann Coulter® LS 13 320 según las prescripciones del aparato, utilizando las constantes ópticas para poli(acetato de vinilo), la dispersión se diluyó con agua. Como tamaño de partícula se indica en este caso el valor central de la función de distribución en volumen del diámetro de partícula x_{3,50} en nanómetros. Las distribuciones de tamaños de partículas calculadas presentan esencialmente densidades de distribución monomodales, cuyo valor modal se encuentra próximo al valor central de la distribución.

25 Residuo del tamiz (arenilla)

El residuo de la dispersión, indicado en partes por 10⁶, referidas a la dispersión (ppm), caracteriza proporciones de grano tosco en la dispersión con dimensiones mayores que 40 µm. Para la determinación de porciones indeseadas y mínimas a mantener de este tipo, 100 gramos de la dispersión se diluyeron con hasta un litro de agua destilada, a continuación se vertió a través de un tejido de tamiz de nilón con una anchura de malla de 150 µm, y el material que había pasado se filtró a través de un tejido de tamiz con una anchura de malla de 40 µm. En cada caso se aclaró con agua hasta que el material que había pasado era transparente. El residuo en los tejidos de tamiz se volvió a pesar después del secado y se calculó el residuo del tamiz por cada tejido de tamiz, referido a la dispersión. En la Tabla 3 se indicó el residuo total en los dos tamices mayores que 40 µm.

35 Se ha de mencionar expresamente que el dato de residuo > 40 µm es una valoración muy crítica del residuo de tamiz. Industrialmente, son habituales datos > 50 µm o bien > 60 µm. De acuerdo con la experiencia, en el intervalo entre 40 µm y 60 µm puede encontrarse aproximadamente el 20% hasta 50% del residuo entre 40 µm y 150 µm.

40 Valor K e índice de viscosidad límite

A partir de la dispersión se preparó, mediante pesaje en un matraz aforado de 50 ml, una muestra de dispersión que contenía 0,5 g de polímero (sin poli(alcohol vinílico)) y 4 g de agua. Bajo agitación, se añadió lentamente gota a gota tetrahidrofurano (THF) hasta que se formaba una disolución transparente. Después de la regulación de temperatura hasta 23°C, se completó hasta la marca calibrada con THF. La disolución de medición tenía una concentración de 1 g de polímero por cada 100 ml de disolución. Teniendo en cuenta la corrección de Hagenbach, se determinó la viscosidad de una muestra exenta de gel de la disolución de medición y de la disolución comparativa exenta de polímero en el viscosímetro de Ubbelohde (capilar 1c) a 23°C y, con ello, se calculó la viscosidad relativa de la disolución η_{rel}. Con ésta se calculó la "viscosidad propia k" según Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932)58, y el "valor K" en K = 1000 k. Para la viscosidad propia, k se cumple

45
$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{1.5 c_v \log \eta_{rel} - c_v}{1.5 c_v^2 + 75 c_v} \right) + \left[\left(\frac{1}{2} \left(\frac{1.5 c_v \log \eta_{rel} - c_v}{1.5 c_v^2 + 75 c_v} \right) \right)^2 + \frac{\log \eta_{rel}}{1.5 c_v^2 + 75 c_v} \right]^{1/2}$$

en donde la concentración c_v se ha de indicar en g/dl.

El valor K es una cifra de medida habitual y útil que se correlaciona con la masa molar media viscosimétrica del polímero.

55 El valor K depende, por naturaleza, de la composición del copolímero y disminuye con un contenido creciente en etileno de un polímero mixto de acetato de vinilo-etileno.

A partir del valor K así determinado se puede calcular, con la ecuación indicada, la dependencia de concentración de la viscosidad relativa. De ello se deduce, mediante cálculo, la dependencia del cociente (η_s / c_v), a partir de la viscosidad específica, $\eta_s = (\eta_{rel} - 1)$, y la concentración, c_v , de la concentración. La extrapolación – convenientemente mediante función exponencial – a una dilución infinita proporciona el índice de viscosidad límite $[\eta]$. En este caso, la concentración se indica en gramos por 100 ml de disolución, a saber g/dl, es decir, $[\eta]$ se indica en este caso en dl/g.

Los resultados para el valor K y el índice de viscosidad límite $[\eta]$ se indican en la Tabla 3.

Métodos de ensayo para la determinación de las propiedades del pegamento:

Velocidad de secado (método AZG)

Durante el secado de una dispersión adecuada como pegamento, la resistencia del pegado aumenta con el tiempo. Por lo tanto, la velocidad del proceso de secado puede describirse por la variación de la resistencia de una película adhesiva en función del tiempo. Con el método de la velocidad de atracción (AZG) se determina entonces el tiempo durante el cual una superficie de pegado de 1 cm^2 resiste una fuerza de tracción perpendicular y exenta de aceleración de 2 Newton.

Para el pegado, un cartón convencional se solicitó con una película de dispersión de $50 \mu\text{m}$ y se pegó con un trozo del mismo cartón circular de un tamaño de 1 cm^2 . Después de distintos instantes se examinó la estabilidad del pegado frente a la fuerza de tracción perpendicular de 2 N y, de esta forma, se calculó el tiempo en segundos durante el cual se conserva la unión. El resultado se indica como AZG en segundos. Valores de AZG decrecientes de diferentes dispersiones se caracterizan, según ello, por velocidades de secado crecientes.

Cohesión

A partir de 12 varillitas de contrachapado ($135 \times 30 \times 4 \text{ mm}$) se crearon 6 probetas con una superficie pegada de en cada caso 9 cm^2 . Para ello se solicitaron en cada caso 2 varillitas con en cada caso una capa de dispersión de $100 \mu\text{m}$ sobre una longitud de 30 mm y se unieron sin presión durante 1 minuto. A continuación, el pegado se solicitó durante 30 minutos con una presión de apriete de $0,2 \text{ N/mm}^2$. Las probetas se almacenaron luego a 23°C y humedad relativa del aire del 50% durante 7 días y se regularon en temperatura antes del examen durante 4 horas a 70°C en el armario de secado por aire circulante. Después, se calculó la resistencia del pegado inmediatamente en estado caliente con una máquina ensayadora a tracción con una velocidad de separación de 50 mm/min hasta la ruptura del pegado. La fuerza máxima hasta la ruptura, referida a la superficie de pegado, se indica como resistencia al pegado (cohesión) en N/mm^2 . Como resultado de la cohesión, se indica con exactitud el valor medio de todas las 12 piezas a ensayar, redondeado a un decimal. Se requieren valores de cohesión de al menos $0,2 \text{ N/mm}^2$, preferiblemente de al menos $0,3 \text{ N/mm}^2$.

Suma de adherencia

Tiras de papel ($10 \times 50 \text{ mm}$) se cubrieron en cada caso con un espesor de capa de $50 \mu\text{m}$ con la dispersión a ensayar y se pegaron sobre 7 láminas de material sintético distintas. Después de un tiempo de secado de 2 horas, las tiras de ensayo se retiraron manualmente y la resistencia a la adherencia (adhesión) se valoró como sigue:

- 1: muy buena adherencia, 100% de rotura del papel
- 2: buena adherencia, rotura predominante del papel
- 3: adherencia, separación con resistencia
- 4: ninguna adherencia, desconchado

Mediante la adición de los 7 valores de valoración se obtuvo la suma de adherencia la cual puede variar, por lo tanto, entre 7 (muy buena adherencia en todos los 7 sustratos) y 28 (ninguna adherencia en ninguno de los sustratos). La suma de adherencia debe ser ≤ 18 , preferiblemente ≤ 16 .

Adhesión (resistencia a despegarse)

Para una determinación cuantitativa de la adhesión se utilizó como sustrato de poliestireno una lámina Sidaplast® Polyflex 90 y como sustrato de poli(tereftalato de etileno) una lámina de Hostaphan® RN125. Se creó una unión de pegado con un tejido de algodón convencional caracterizado según la norma DIN 53939 con el código WFK 10A.

Para ello, tanto el tejido de algodón como también la lámina se revistieron con la dispersión acuosa mediante una

rasqueta de alambre de 100 µm. Los dos sustratos revestidos se estratificaron luego manualmente y se comprimieron con ayuda de un rodillo de metal revestido con caucho vulcanizado (3,5 kg). Después del pegado, las piezas a ensayar se secaron en cada caso durante 24 h a un clima normal (23°C y humedad relativa del aire del 50%).

5 Para la creación de la unión adhesiva entre poli(tereftalato de etileno) y algodón, superficies del tejido de algodón en cada caso de un tamaño DIN A4 se pegaron con lámina Hostaphan® (en una cara transversal quedaban sin pegar 5 cm) a partir de las cuales se cortaron luego longitudinalmente, después del secado, tiras de 2,5 cm de anchura como piezas a ensayar con una máquina de corte.

10 Para la creación de la unión adhesiva entre poliestireno y algodón se pegaron centralmente, en una longitud de 15 cm (5 cm quedaban sin pegar) tiras del tejido de algodón ya cortadas y de 2,5 cm de anchura con tiras de 4,8 cm de anchura de la lámina Sidaplast®.

15 Para examinar la adhesión (resistencia a despegarse), el tejido de algodón se desestratificó de la lámina en un aparato de ensayo de tracción. Para ello, se tensaron los tramos de las tiras no pegados, y el tejido de algodón se despegó de la lámina polímera con un ángulo de separación de aprox. 180°. Los ensayos de resistencia a despegarse se llevaron a cabo el día después de realizado el secado de la unión adhesiva. Para determinar la adherencia sobre poliestireno se eligió una velocidad de separación de 5 mm/min. En el caso de un recorrido de medición de 60 mm, se midió y se extrajo la media de la fuerza de desestratificación (resistencia al desgarre progresivo) entre 20 y 60 mm.

20 Para determinar la adhesión sobre poli(tereftalato de etileno) se eligieron dos velocidades de medición diferentes: una velocidad de separación elevada con 900 mm/min y una velocidad de separación baja de 10 mm/min. Para la velocidad de separación baja se ajustó un recorrido de medición de 60 mm, midiéndose y sacando la media para la resistencia al desgarre progresivo entre 20 y 60 mm. En el caso de la velocidad de medición elevada de 900 mm/min se ajustó un recorrido de medición de 150 mm, midiéndose y sacando la media de la resistencia progresiva al desgarre entre 20 y 150 mm. Por cada sustrato y velocidad de separación se desestratificaron en cada caso 8 uniones adhesivas.

25 Se eligió adicionalmente la velocidad de separación elevada para la lámina de PET de 900 mm/min, ya que en el caso de una elevada velocidad de separación se manifiestan de manera particularmente clara debilidades en relación con la adhesión.

30 La adhesión (resistencia a despegarse) resulta a partir de las medias tomadas para la resistencia al desgarre progresivo para todas las tiras y la anchura de la tira de en cada caso 2,5 cm y se indica con precisión en N/cm redondeada a un decimal.

35 Ejemplos:

Ejemplos comparativos 1 y 2:

40 Para los Ejemplos comparativos 1 y 2 se sometieron a ensayo dos dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo-etileno adquiribles en el comercio que, debido a sus buenas propiedades de adhesión, son generalmente conocidas. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 1:

45 Movilith® DM132 es una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con poli(alcohol vinílico) de Celanese Corp.

Ejemplo comparativo 2:

50 Vinnapas® A920 es una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con poli(alcohol vinílico) y emulsionante APEO de Wacker Chemie AG.

Ejemplos 3 a 61:

55 Los Ejemplos 3 y 4 son ejemplos comparativos que se polimerizaron sin el empleo de emulsionantes. Los emulsionantes empleados en los Ejemplos 5 a 61 están especificados en la Tabla 1 en relación con el nombre comercial y la composición química.

60 Para la preparación de las dispersiones de polímeros se utilizó la siguiente prescripción de polimerización general.

En la Tabla 2 están contenidos datos detallados con respecto a las variaciones de este procedimiento en el caso de los distintos ejemplos. En la Tabla 2 se indican también los valores para el criterio del proceso COP (criterion of process) para todos los ejemplos de acuerdo con la invención. Para los ejemplos comparativos, el COP no está definido, ya que éstos no contienen emulsionante o la elección del emulsionante no es de acuerdo con la invención, o al menos un parámetro del procedimiento se encuentra fuera del intervalo nominal de acuerdo con la invención.

Prescripción general de polimerización para los Ejemplos 3 a 61:

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de presión de 2 litros que estaba equipado con agitador de paletas de tres etapas, una calefacción de la envolvente o refrigeración de la envolvente, conectado a un termostato regulable, y bocas dosificadoras para las siguientes dosificaciones: la dosificación 1 era una disolución acuosa del agente oxidante del sistema de redox-iniciador, la dosificación 2 era la disolución acuosa del agente reductor del sistema de redox-iniciador, la dosificación 3 era el monómero de acetato de vinilo, la dosificación 4 era la disolución acuosa del emulsionante (para los ejemplos comparativos exentos de emulsionante, sólo agua) y la dosificación 5 era el monómero de etileno.

Para el transcurso de la polimerización se mantuvieron las siguientes etapas de procedimiento:

Habilitación de una carga previa del reactor:
 Primero se preparó la muestra acuosa, consistente en
 - agua de la carga previa,
 - disolución acuosa de coloide protector, la cual fue preparada de manera individual según procedimientos generalmente conocidos,
 - emulsionantes (en la medida en que estén incorporados en la carga previa)
 - 5% en peso del agente reductor utilizado en la dosificación 2 (en la medida en que no se indique de otro modo).
 El valor del pH de la carga previa acuosa se ajustó a pH 3,5 de manera controlada y, por norma general, mediante la adición de ácido fórmico o ácido fórmico (cantidad de la receta 10 g).
 Después, se agregaron a la carga previa 0,4% en peso de una disolución de sulfato de hierro y amonio al 1% en peso, referido a la cantidad total de monómero, y esta carga previa acuosa se incorporó por aspiración en el reactor en el que se había hecho el vacío, seguido de 30 g de agua para el aclarado de la tubería. A continuación, se incorporaron por aspiración en el reactor, con agitación, el acetato de vinilo de la carga previa, seguido de 40 g de agua para el aclarado de la tubería.
 A continuación, el reactor se calentó hasta la temperatura nominal y, al mismo tiempo, se interrumpió el vacío con etileno, y con un número de revoluciones del agitador nominal se comprimió la cantidad de muestra en etileno.

Inicio de la reacción y fase de la dosificación:

A un equilibrio de temperatura y presión se inició la dosificación paralela de los dos componentes de iniciador con las dosificaciones 1 y 2.
 5 minutos después del arranque de la reacción, reconocible mediante un aumento de la temperatura interna o bien de una caída de la temperatura de la envolvente, se iniciaron las dos dosificaciones 3 y 4 y, por norma general, se dosificó con una velocidad constante a lo largo de un espacio de tiempo de 120 a 180 minutos. La dosificación 4, con una cantidad total de 80 g, sólo para las polimerizaciones comparativas exentas de emulsionante, con una cantidad de 100 g, finalizó a lo más tardar al mismo tiempo que la dosificación 3.
 15 minutos después del comienzo de las dosificaciones 3 y 4 se inició la dosificación 5, la cual finalizó aproximadamente 15 minutos antes de finalizar la dosificación 3. La cantidad necesaria de etileno se comprimió en tal caso a intervalos de tiempo equidistantes con cantidades equidistantes, por norma general en un intervalo de tiempo de 10 min. Naturalmente, la dosificación 5 también puede dosificarse con un caudal másico constante.

Polimerización total:

Al final de la dosificación 3 se elevaron las velocidades de las dosificaciones 1 y 2 constantes, por norma general, hasta entonces, y se dosificó todavía durante al menos 90 minutos. Las cantidades totales de las dosificaciones 1 y 2 según la receta ascendieron en cada caso a 100 g, para las polimerizaciones comparativas exentas de emulsionante, en cada caso a 65 g. En los casos en los que, después de transcurrido el tiempo previsto, todavía estaba presente una reacción reconocible, las dos dosificaciones 1 y 2 se continuaron dosificando en cada caso a velocidades constantes hasta que ya no se podía reconocer reacción alguna.
 Ante todo como consecuencia de un tiempo de dosificación más prolongado y, con ello, una cantidad de dosificación mayor para las dosificaciones 1 y 2, el contenido en sólidos final de la dispersión puede ser menor que

el contenido en sólidos recetado; además, desviaciones entre las cantidades de los valores orientativos y las cantidades reales para los ajustes de pH pueden conducir a ligeras desviaciones entre el contenido en sólidos final experimental y el contenido en sólidos de la receta.

5 Polimerización posterior:

Después de finalizadas las dosificaciones 1 y 2 se dosificaron en el reactor, para la polimerización posterior, en cada caso disoluciones de formaldehído-sulfoxilato de Na al 10% en peso (dosificación 6) e hidroperóxido de t-butilo (dosificación 7), de forma alternante y, en conjunto, en cada caso 4 g, con aclarados con agua de en total 20 g.

Enfriamiento / despresurización / ajuste:

Después de finalizada la polimerización posterior, el producto se enfrió hasta aprox. 30°C y se despresurizó el contenido del reactor. Bajo la adición de lejía de sosa al 10% en peso (cantidad de la receta 5 g), el valor del pH se ajustó a aprox. 5,5.

Otros datos:

20 Por norma general, como dosificación 1 se trabajó con una disolución de peróxido de hidrógeno al 2% en peso y como dosificación 2 (si no se indica de otro modo) se trabajó con una disolución de formaldehído-sulfoxilato de Na al 9% en peso (Brüggolit®).

La cantidad de agua de la carga previa resultó a partir de la concentración de la disolución de coloide protector empleada, del contenido en sólidos recetado y del grado de carga del reactor al término de la reacción, la cual se había establecido, por norma general, entre 90 y 95% en vol. Con ello, están también definidas las respectivas cantidades totales de monómeros empleados.

Como agua se utilizó también para la preparación de las disoluciones para las dosificaciones 1, 2, 4, 6 y 7, exclusivamente agua Wofatit totalmente desalinizada.

30 Para la dosificación 4 pasaron a emplearse diferentes emulsionantes que están recogidos en su conjunto en la Tabla 1.

Como coloides protectores se utilizaron poli(alcoholes vinílicos) o hidroxietilcelulosa. Como poli(alcohol vinílico) se utilizó, si no se indica de otro modo, un poli(alcohol vinílico) convencional A de bajo peso molecular con un grado de polimerización medio másico de 850 y un grado de hidrólisis medio de 88% en moles. Como otros poli(alcoholes vinílicos) se emplearon un poli(alcohol vinílico) convencional B con un grado de polimerización medio másico de 1.450 y un grado de hidrólisis medio de 88% en moles y un poli(alcohol vinílico) convencional C con un grado de polimerización medio másico de 3.000 y un grado de hidrólisis medio de 88% en moles. Como poli(alcohol vinílico) D modificado pasó a emplearse un poli(alcohol vinílico) modificado con etileno con una proporción de etileno de 3,2% en moles, un grado de polimerización medio másico de 3.400 y un grado de hidrólisis medio de 98,1% en moles; la porción de etileno y el grado de hidrólisis se determinaron mediante mediciones de RMN, el grado de polimerización se correlaciona con la viscosidad de una disolución al 4% en peso de este poli(alcohol vinílico) modificado. En calidad de hidroxietil-celulosa se utilizó Natrosol® 250 GR de la razón social Herkules.

45 La Tabla 2 recopila los datos de la receta.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a temperaturas entre 50°C y 70°C de temperatura de reacción, en tal caso la mezcla de reacción se agitó de modo que se garantizaba la homogeneidad de la mezcla de reacción y la evacuación de calor. Para ello, en el reactor de 2 litros eran suficientes números de revoluciones entre 300 y 600 rpm. El número de revoluciones nominal no se modificó durante la reacción. La temperatura nominal al comienzo de las dosificaciones 1 y 2 puede reducirse hasta 30°C a 40°C, y el calor de la reacción puede aprovecharse para el calentamiento ulterior de la mezcla de reacción. Se demuestra que el perfil de temperaturas de la polimerización en el intervalo indicado no tiene una influencia decisiva para las propiedades de pegamento de los productos.

55 A modo de ejemplo se indica la receta para el Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo exento de emulsionante):

Carga previa del reactor:

292 g de agua,
60 137,5 g de disolución de poli(alcohol vinílico) (al 20% en peso del poli(alcohol vinílico) A,

ES 2 397 616 T3

- 6 g de Brüggolit (disolución al 9% en peso),
10 g de ácido fosfórico (disolución al 10% en peso), valor orientativo para el ajuste del pH, pH = 3,5,
4,5 g de sulfato de hierro y amonio (disolución al 1% en peso),
30 g de aclarado con agua,
- 5 400 g de acetato de vinilo,
40 g de aclarado con agua,
150 g de etileno,
calentar hasta la temperatura real de 60°C.
- 10 Dosificación 1:
65 g de peróxido de hidrógeno (disolución acuosa al 2% en peso)
- Dosificación 2:
- 15 65 g de Brüggolit (disolución acuosa al 9% en peso)
- Dosificación 3:
- 400 g de acetato de vinilo (dosificado con una velocidad constante a lo largo de 2 horas)
- 20 Dosificación 4:
100 g de agua (dosificados con una velocidad constante a lo largo de 2 horas)
- 25 Dosificación 5:
150 g de etileno (comprimido en aprox. 90 minutos)
- Dosificación 6:
- 30 4 g de Brüggolit® (disolución acuosa al 10% en peso)
10 g de aclarado con agua
- Dosificación 7:
- 35 4 g de hidroperóxido de t-butilo (disolución acuosa al 10% en peso)
10 g de aclarado con agua
- Ajuste:
- 40 5 g de lejía de sosa (disolución acuosa al 10% en peso)
- Según la receta resultaron, con una conversión completa de monómeros, 1.883 g correspondientes a 1.783 ml de dispersión de polímeros con un contenido en sólidos de la receta de 60,4% en peso, con un grado de llenado final del reactor de aprox. 91% en vol.
- 45 Para los Ejemplos 4 a 61 se procedió de manera correspondiente, teniendo en cuenta los datos del procedimiento de polimerización y los datos en la Tabla 2.
- 50 Los Ejemplos 3, 4 y 37 y 57 son ejemplos comparativos para polimerizaciones en ausencia de emulsionante, variándose la proporción de monómero de acetato de vinilo previamente dispuesta, la proporción de poli(alcohol vinílico) y para el Ejemplo 37 el grado de polimerización del poli(alcohol vinílico) mediante el uso del poli(alcohol vinílico) B.
- 55 Para el Ejemplo 31, manteniendo la cantidad de carga previa de agente reductor, se redujo a un cuarto la concentración de la dosificación 2.
- Para el Ejemplo 38 se utilizó poli(alcohol vinílico) B y para el Ejemplo 39 se utilizó una mezcla 3:1 a base de poli(alcohol vinílico) A y poli(alcohol vinílico) C y para el Ejemplo 40 se utilizó poli(alcohol vinílico) D. Para el
- 60 Ejemplo 41, se utilizó hidroxietil-celulosa en calidad de coloide protector.

5 Para los Ejemplos comparativos 59, 60 y 61 se añadió adicionalmente regulador de cadena (agente de transferencia de cadena): se empleó ácido mercaptopropiónico (MPS) al 0,50% en peso, referido al monómero total. Para los Ejemplos comparativos 59 y 60 se agregó MPS a la dosificación 3 orgánica y para el Ejemplo comparativo 61 se agregó a la dosificación 4 acuosa. Para el Ejemplo comparativo 60 se añadieron a la dosificación 4, además, acrilamida al 1,2% en peso y metacrilato de alilo al 0,13% en peso, en cada caso referido al monómero total. Para el Ejemplo Comparativo 61 se añadieron a la dosificación 3, acrilamida al 0,6% en peso y metacrilato de alilo al 0,13% en peso, en cada caso referido al monómero total.

10 Las dispersiones de polímeros de los Ejemplos 3 a 61, así obtenidas, se analizaron en relación con valores característicos de la dispersión. Los resultados de estos análisis se indican en la Tabla 3.

15 Las dispersiones de polímeros de los Ejemplos 1 a 61 se examinaron asimismo en relación con sus propiedades de pegamento. Los resultados obtenidos en tal caso están recopilados en la Tabla 4.

Para el Ejemplo Comparativo 58 (un polímero exento de emulsionante con poli(alcohol vinílico) A al 3,5% en peso referido al monómero total) se añadió al producto final emulsionante al 2% en peso, referido al polímero y se examinaron las propiedades de pegamento (Ejemplo comparativo 58-A).

20 Discusión de las propiedades de pegamento de las dispersiones fabricadas conforme a los Ejemplos con ayuda de los resultados recopilados en la Tabla 4:

Ejemplos comparativos 1 y 2

25 El producto según el Ejemplo comparativo 1 proporcionó una buena cohesión y una adhesión suficiente sobre poliestireno, pero los valores de adhesión sobre poliéster son claramente demasiado bajos, en particular en el caso de un despegado rápido.

30 El producto según el Ejemplo comparativo 2 proporcionó valores de adhesión muy buenos, en particular sobre poliéster, pero la cohesión es demasiado baja.

Ejemplos comparativos 3, 4, 37 y 58 (sin emulsionante)

35 Todos los productos preparados sin emulsionante condujeron a valores de cohesión extraordinarios tal como se conocen por el estado de la técnica para polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno, estabilizados exclusivamente en presencia de poli(alcohol vinílico). Polímeros preparados bajo condiciones idénticas (Ejemplos comparativos 3 y 58) mostraron valores de adhesión menores – en conjunto insuficientes – con una proporción elevada de poli(alcohol vinílico).

40 En este caso se manifestó una influencia de la distribución del monómero de acetato de vinilo (VAC) entre la carga previa y la dosificación, de modo que con una carga previa de VAC al 25% en peso se obtuvieron valores de adhesión menores que con una carga previa de VAC al 50% en peso; también, el valor K está incrementado para la carga previa de VAC al 25% en peso (Ejemplo comparativo 4 en comparación con el Ejemplo comparativo 3). Tal como demuestran en lo que sigue los resultados a discutir todavía de Ejemplos de acuerdo con la invención, este hallazgo se manifestó opuesto de manera totalmente sorprendente en el caso de la polimerización en presencia de emulsionante empleado de acuerdo con la invención.

45 Los Ejemplos comparativos 3 y 4 proporcionaron los valores de adhesión base para los siguientes Ejemplos de acuerdo con la invención.

Ejemplos 5, 6 y 7

50 Para estos ejemplos se emplearon aductos de OE-OP en calidad de emulsionantes. Mientras que con una proporción de OE de aproximadamente 20% se mejoraban claramente los valores de adhesión, la mejora en el caso de aplicar un aducto de OE-OP con una proporción de aproximadamente 40% de OE es menor. La reducción de la carga previa de VAC de 50% en peso (Ejemplo 5) a 25% en peso (Ejemplo 6) condujo, sorprendentemente, a un claro aumento de los valores de adhesión con una cohesión casi invariada.

Ejemplos 8 a 20

60 Para estos ejemplos se emplearon alcoholes grasos de isotridecilo etoxilados y no iónicos con una longitud de cadena de OE distinta en calidad de emulsionantes. Se variaron la porción de etileno referida al monómero total, la

porción de etileno en la carga previa, la porción de VAC en la carga previa, la porción de emulsionante referido al monómero total y la porción de emulsionante en la carga previa.

5 El Ejemplo 9 demuestra, en comparación con el Ejemplo 8, que en presencia de emulsionante empleado de acuerdo con la invención, los valores de adhesión aumentan de manera sorprendente y clara con una porción decreciente de carga previa de VAC (en comparación con las tandas comparativas 3 y 4 exentas de emulsionante), al mismo tiempo disminuye el valor K.

10 El Ejemplo comparativo 11 demuestra, en comparación con el Ejemplo 10, que el aumento de la porción de VAC en la carga previa a 75% en peso, ya no de acuerdo con la invención, conduce a valores de adhesión demasiado bajos, la adherencia sobre poliestireno queda incluso algo empeorada.

15 El Ejemplo comparativo 13 demuestra, en comparación con el Ejemplo 10 y el Ejemplo 12 con etileno al 50% en peso o bien al 70% en peso en la carga previa, que la reducción de la carga previa de etileno hasta 30% en peso conduce a valores de adhesión bajos y que la adherencia sobre poliestireno se empeoró de manera significativa.

20 El Ejemplo 14 demuestra la mejora de los valores de adhesión con una porción incrementada de etileno en el monómero total de 32% en peso en general y, en especial, en comparación con el Ejemplo 10, sin que se la cohesión se vea afectada de forma negativa.

Los Ejemplos 15 a 17 muestran la influencia positiva de porciones crecientes de emulsionante, referidas al monómero total, sobre los valores de adhesión, de nuevo ligado con el valor K decreciente.

25 Para los Ejemplos 17 a 19, la carga previa de etileno se aumentó de 50% en peso a 100% en peso y, al mismo tiempo, se redujo la porción de emulsionante, referida al monómero total. En tal caso, se alcanzaron en cada caso muy buenas mejoras de adhesión.

30 Los Ejemplos 20 a 22 y 15 y 9 demuestran, en conjunto, muy buenos valores de adhesión en el caso de una cohesión sólo escasamente divergente para diferentes longitudes de cadena de OE de los etoxilatos de isotridecilo no iónicos que fueron empleados, por lo demás, bajo condiciones idénticas.

35 Los Ejemplos 23 a 29 explican el empleo de acuerdo con la invención de diferentes emulsionantes etoxilados no iónicos y sus mezclas, el cual conduce a mejoras en la adhesión entre 62% y 110% sobre poliestireno, y entre 54% y 133% sobre poli(tereftalato de etileno), obteniéndose valores de cohesión entre 0,5 y 0,8 N/mm².

En los Ejemplos 30 a 36 se emplearon mezclas a base de etoxilatos de isotridecilo no iónicos. Para el Ejemplo 31, la concentración de la dosificación 2 se redujo a un cuarto en comparación con el Ejemplo 30, lo cual condujo a un aumento del valor K y a una reducción de la adhesión a un alto nivel.

40 Para los Ejemplos 32 y 33 se dispuso previamente todo el etileno, lo cual condujo a una clara mejora de la adhesión, o bien permitía una disminución de la proporción de etileno referida al monómero total en el Ejemplo 33, sin modificar la buena adhesión sobre poliestireno (Ejemplo 33 en comparación con el Ejemplo 30).

45 En la secuencia de los Ejemplos 30, 34, 35 y 36 se redujo la proporción de carga previa de VAC, por lo demás, bajo las mismas condiciones, de 25% en peso hasta 12,5% en peso. Esto conduce a una disminución del valor K y a una mejora de los valores de cohesión elevados en conjunto, alcanzándose para la adhesión sobre poli(tereftalato de etileno) un elevado nivel, aproximadamente constante (aproximadamente 200 ± 15% de mejora de la adhesión, comparada con el producto exento de emulsionante).

50 Para el Ejemplo comparativo 37 al Ejemplo 39 se varió el grado de polimerización medio másico del poli(alcohol vinílico) empleado.

55 El Ejemplo comparativo 37 exento de emulsionante sirve para la comparación con el Ejemplo 38 para el que se destaca de nuevo una clara mejora de la adhesión, sin que en este caso se modifique el valor K. Las formas de realización de los Ejemplos 38 y 39 abren la posibilidad de una posible regulación deseada de la viscosidad para la dispersión polímera mediante variación del grado de polimerización medio másico del poli(alcohol vinílico), también mediante mezclas de poli(alcohol vinílico), manteniendo un nivel de adhesión en conjunto elevado.

60 El Ejemplo 40 explica que también en el caso de emplear poli(alcohol vinílico) modificado, en este caso poli(alcohol vinílico) modificado con etileno, se pueden alcanzar muy buenas propiedades de adhesión.

El Ejemplo 41 demuestra que también en el caso de emplear hidroxietilcelulosa se pueden alcanzar muy elevados valores de adhesión con una cohesión suficiente.

5 Para los Ejemplos 42 y 43 se emplearon etoxilatos no iónicos de acuerdo con la invención de alcoholes grasos nativos lineales, saturados, lo cual conducía a mejoras deseadas de la adhesión.

Para los Ejemplos 44, 47, 48, así como para los Ejemplos comparativos 45 y 46 se emplearon diferentes emulsionantes y sus mezclas. En el caso del empleo único de un alcohol graso etoxilado aniónico en el Ejemplo comparativo 45, la adhesión es insuficiente e incluso disminuye sobre poliestireno.

10 Para los Ejemplos 46 a 48, la proporción de la carga previa de emulsionante se aumentó entre cero y 100% en peso, referido al emulsionante total. El Ejemplo comparativo 46 demuestra que sin la carga previa de emulsionante no se puede alcanzar la mejora necesaria de la adhesión. La adhesión sobre poli(tereftalato de etileno) disminuye en este caso incluso de manera clara. Por el contrario, si se empleó una mezcla de emulsionantes a base de emulsionantes etoxilados no ionógenos y anionógenos, con una carga previa de emulsionante suficiente, tal como
15 en los Ejemplos 47 y 48, se pudieron alcanzar claras mejoras de adhesión.

Los Ejemplos 49 a 56 son ejemplos comparativos para diferentes emulsionantes aniónicos que contienen en parte grupos OE. Emulsionantes aniónicos de este tipo conducen, cuando se emplean solos y no en mezcla con alcoholes etoxilados no iónicos, en un caso particular a una mejora de la adhesión a un sustrato polímero. Sin
20 embargo, la adhesión al segundo sustrato polímero empeora simultáneamente. El Ejemplo comparativo 55, comparado con el Ejemplo comparativo 54, demuestra que también una disminución de la carga previa del VAC de 50% en peso a 25% en peso no varía nada en este contexto: ciertamente aumenta porcentualmente la adhesión sobre el poli(tereftalato de etileno) mediante esta medida, comparado con el producto exento de emulsionante, pero sobre poliestireno no se alcanza mejora de adhesión de ningún tipo. En términos absolutos, las resistencias a
25 despegarse para el Ejemplo comparativo 55 son incluso menores que para el Ejemplo comparativo 54.

El Ejemplo comparativo 57 explica que también el empleo de etoxilatos de alquilfenol, a menudo todavía aconsejados, no conduce en la medida necesaria a una mejora de la adhesión porcentual pretendida sobre dos sustratos polímeros diferentes.
30

Con los Ejemplos comparativos 58 y 58-A se demuestra que mediante la adición posterior de emulsionante, a continuación de una polimerización exenta de emulsionante, no puede mejorarse la adhesión de la película de pegamento a poliestireno y a poli(tereftalato de etileno). La mejora indicada de la suma de adherencia en un punto
35 procede de una valoración mejor de la adherencia sobre un sustrato blando de PVC.

Con los Ejemplos comparativos 59 a 61 se sometió a ensayo la adición de reguladores de cadena (agentes de transferencia de cadena) durante la polimerización, así como para los Ejemplos comparativos 60 y 61, se sometió a ensayo el empleo adicional de monómeros de acción reticulante. Tal como muestra el Ejemplo comparativo 59, el empleo de reguladores de cadena conduce a un aumento particularmente claro de las resistencias a despegarse, pero al mismo tiempo la cohesión se pierde prácticamente casi por completo. El empleo simultáneo de
40 comonómeros reticulantes conduce a un cierto aumento de la cohesión, pero insuficiente, disminuyendo claramente los valores de adhesión. Si el regulador de cadena no se incorpora aquí, como en el Ejemplo comparativo 61, con la dosificación 3, sino con la dosificación 4, y los comonómeros reticulantes no se incorporan con la dosificación 4, sino con la dosificación 3, se mejora claramente la cohesión, pero los valores de adhesión –
45 a pesar del bajo valor K de sólo 66 – son entonces totalmente insuficientes.

Estos Ejemplos comparativos 59 a 61 demuestran en conjunto que el efecto sorprendente a conseguir de acuerdo con la invención mediante el empleo de emulsionantes adecuados, en combinación con un procedimiento de polimerización adecuado, sobre diferentes sustratos polímeros, con una cohesión suficientemente buena (equilibrio mejorado de adhesión-cohesión) no puede alcanzarse evidentemente mediante el empleo de reguladores de
50 cadena (también en combinación con reticulantes) conocidos del estado de la técnica.

Tabla 1: Visión general de los emulsionantes utilizados en los Ejemplos

Nombre comercial	Breve caracterización química	Característica
ABEX2535	no iónico, mezcla de alcoholes grasos etoxilados con isotridecilo, OE 40	A
Aerosol A102	aniónico, polietilenglicol, alquilo (C10-C12), sulfosuccinato	B
Aerosol MA	aniónico, sulfosuccinato de dihexilo	C
Arkopal N100	APEO, OE 10	D
Disponil A3065	no iónico, mezcla de alcoholes grasos etoxilados modificados, OE	E

ES 2 397 616 T3

	30	
Disponil FES 77	aniónico, poliglicolétersulfato de alcoholes grasos C12/C14, OE 30	F
Disponil LS12	no iónico, etoxilato de alcoholes grasos, lineal, OE 12	G
Disponil LS30	no iónico, etoxilato de alcoholes grasos, lineal, OE 30	H
Emulsionante K30	aniónico, dodecilsulfato	I
Emulsoegen LCN217	no iónico, etoxilato de oxoalcohol, C11, ramificado, OE 21	J
Genapol PF20	no iónico, producto de polimerización a base de OP y OE, 20% de OE	K
Genapol PF40	no iónico, producto de polimerización a base de OP y OE, 40% de OE	L
Genapol X050	no iónico, etoxilato de isotridecilo, OE 5	M
Genapol X150	no iónico, etoxilato de isotridecilo, OE 15	N
Genapol X360	no iónico, etoxilato de isotridecilo, OE 25	O
Hostaphat 1306	éster del ácido isotridecil-poli-OE (OE 6) mono/difosfórico, forma ácida	P
Rhodapex LA300SB	aniónico, C12-lineal, OE 30	Q
Rhodapex LA120S	aniónico, C12-lineal, OE 12	R
Rhodasurf TR15-40	no iónico, etoxilato de isotridecilo OE 15	S
Rhodasurf TR25-25	no iónico, etoxilato de isotridecilo, aprox. OE 25	T
Sulframin B320	no iónico, etoxilato de isotridecilo OE 20	U

Observación:

Genapol X150 se utiliza aquí de forma sinónima a Genapol® 1879 y Genapol® X360 se utiliza de forma sinónima a Genapol® 3214.

- 5 La característica indicada para los emulsionantes se utiliza en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos de la receta para los Ejemplos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ej.	MS %	Eth %	Eth-V %	VAC-V %	Característica Emulsionante	ME %	ME-V %	FG-R %	COB
V 3	2,5	27,3	50	50	sin	0,0	0,0	60,4	
V 4	2,5	27,3	50	25	sin	0,0	0,0	61,2	
5	2,5	27,3	50	50	K	2,0	75	60,4	12,0
6	2,5	27,3	50	25	K	2,0	75	61,2	24,1
7	2,5	27,3	50	50	L	2,0	75	60,4	12,0
8	2,5	27,3	50	50	M	2,0	75	60,4	12,0
9	2,5	27,3	50	25	M	2,0	75	61,2	24,1
10	2,5	27,3	50	50	N	2,0	75	60,6	12,0
V 11	2,5	27,3	50	75	N	2,0	75	61,2	
12	2,5	27,3	70	50	N	2,0	75	61,2	18,3
V 13	2,5	27,3	30	50	N	2,0	75	61,2	
14	2,5	32,0	50	50	N	2,0	75	61,2	17,9
15	2,5	27,3	50	25	N	1,5	75	61,2	11,7
16	2,5	27,3	50	25	N	2,0	75	60,6	24,1
17	2,5	27,3	50	25	N	2,5	75	61,6	42,0
18	2,5	27,3	70	25	N	2,0	75	61,2	36,6
19	2,5	27,3	100	25	N	1,0	75	61,2	10,1
20	2,5	27,3	50	25	O	2,0	75	61,2	24,1
21	2,5	27,3	50	25	S	2,0	75	61,2	24,1
22	2,5	27,3	50	25	T	2,0	75	61,2	24,1
23	2,5	27,3	50	25	E	2,0	75	61,2	24,1
24	2,5	27,3	50	25	J	2,0	75	61,2	24,1
25	2,5	27,3	50	25	M/O = 1/1	1,0	75	61,2	4,3
26	2,5	27,3	50	25	M/T = 1/1	1,0	75	61,2	4,3
27	2,5	27,3	50	25	M/S = 1/1	1,0	75	61,2	4,3
28	2,5	27,3	50	25	M/E = 1/1	1,0	75	61,2	4,3
29	2,5	27,3	50	25	M/N = 1/1	1,0	75	61,2	4,3

Leyendas de la Tabla 2:

- 5 Columna 1: Ej: Ejemplo N°, V designa Ejemplo comparativo
- Columna 2: MS: proporción de coloide protector, referida al monómero total en % en peso
- Columna 3: Eth: proporción de etileno total, referida al monómero total en % en peso
- Columna 4: Eth-V: proporción de etileno de la carga previa, referida al etileno total en % en peso
- Columna 5: VAC-V: proporción de acetato de vinilo de la carga previa, referida al acetato de vinilo total en % en peso
- 10 Columna 6: características de emulsionante o mezcla de emulsionantes según la Tabla 1, mezclas de emulsionantes con proporciones en peso.

Tabla 2: continuación

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ej.	MS %	Eth %	Eth-V %	VAC-V %	Característica Emulsionante	ME %	ME-V %	FG-R %	COP
30	2,5	27,3	50	25	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	24,1
31	2,5	27,3	50	25	M/N = 1/1	2,0	75	60,8	24,1
32	2,5	27,3	100	25	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	57,2
33	2,5	22,0	100	23,3	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	35,8
34	2,5	27,3	50	20,5	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	29,3
35	2,5	27,3	50	16,6	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	36,2
36	2,5	27,3	50	12,5	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	48,1
V 37	2,5	27,3	50	25	sin	0,0	0,0	61,2	
38	2,5	27,3	50	25	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	24,1
39	2,5	27,3	50	25	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	24,1
40	2,5	27,3	50	25	M/N = 1/1	2,0	75	61,2	24,1
41	1,1	27,3	50	25	M/N = 1/1	2,0	75	60,4	24,1
42	2,5	27,3	50	25	G	2,0	75	61,2	24,1
43	2,5	27,3	50	25	H	2,0	75	61,2	24,1
44	2,5	27,3	50	25	A	2,0	75	61,2	24,1
V 45	2,5	27,3	50	25	R	2,0	75	61,2	
V 46	2,5	27,3	50	25	A/R = 1/1	2,0	0,0	61,2	
47	2,5	27,3	50	25	A/R = 1/1	2,0	75	61,2	24,1
48	2,5	27,3	50	25	A/R = 1/1	2,0	100	61,2	37,0
V 49	2,5	27,3	50	25	Q	2,0	75	61,2	
V 50	2,5	27,3	50	50	F	2,0	75	60,4	
V 51	2,5	27,3	50	50	U	2,0	75	60,4	
V 52	2,5	27,3	50	50	P	2,0	75	40,4	
V 53	2,5	27,3	50	50	I	2,0	75	60,4	
V 54	2,5	27,3	50	50	B	2,0	75	60,4	
V 55	2,5	27,3	50	25	B	2,0	75	61,2	
V 56	2,5	27,3	50	50	C	2,0	75	60,4	
V 57	2,5	27,3	50	50	D	2,0	75	60,4	
V 58	3,5	27,3	50	50	sin	0,0	0,0	61,0	
V58A	3,5	27,3	50	50	N posterior	2,0	0,0		
V 59	2,5	22,0	50	50	R/A = 2/1	1,5	67	60,8	
V 60	2,5	22,0	50	51	R/A = 1.33/1	1,7	86	60,3	
V 61	2,5	22,0	50	50	R/A = 1.33/1	1,7	86	60,9	

- 5 Leyendas de la Tabla 2 (continuación):
 Columna 7: ME: proporción de emulsionante total, referida al monómero total en % en peso
 Columna 8: ME-V: proporción de emulsionante de la carga previa, referida al emulsionante total en % en peso
 Columna 9: FG-R: contenido en sólidos según la receta en % en peso, referido a la dispersión
 Columna 10: COP: criterion on process (criterio del proceso)

Tabla 3: Datos para las dispersiones de polímeros

1	2	3	4	5	6	7	8
Ej.	FG-E %	Bf20 mPaS	Bf20 (60%) mPas	x3,50 nm	arenilla ppm	Valor K	[η] dl/g
V 3	58,3	324	758	2.164	733	113	2,45
V 4	58,9	1.010	1.751	1.420	204	125	2,96
5	56,9	1.034	4.872	870	342	115	2,53
6	57,5	930	3.246	954	30	111	2,37
7	56,6	328	1.795	1.856	254		
8	56,7	694	3.614	989	33	112	2,41
9	57,9	1.285	3.672	1.131	362	100	1,95
10	59,3	1.485	2.107	873	38		
V 11	59,5	1.040	1.335	973	898		
12	59,9	1.660	1.745	1.000	87	105	2,14
V 13	58,2	1.020	2.509	934	276		
14	58,2	1.025	2.521	954	88	114	2,49
15	59,6	2.380	2.907	981	35	119	2,70
16	60,7	5.060	3.566	984	48		
17	60,1	3.860	3.672	802	240	91	1,64
18	58,7	2.290	4.387	841	411	101	1,99
19	59,6	3.780	4.617	1.243	60	107	2,21
20	61,4	3.300	1.639	797	109	120	2,74
21	59,9	3.600	3.785	976	292		
22	59,7	2.210	2.568	823	166	122	2,83
23	60,5	2.040	1.589	850	62	120	2,74
24	61,8	6.280	2.553	845	49	123	2,87
25	59,3	1.830	2.597	1.343	65	117	2,61
26	60,1	2.840	2.701	1.376	102	114	2,49
27	59,6	1.125	1.374	1.337	232	111	2,37
28	59,5	2.130	2.735	1.315	110	115	2,53
29	59,6	2.170	2.650	1.466	97	113	2,45

Leyendas de la Tabla 3:

- 5 Columna 1: Ej: Ejemplo N°, V designa Ejemplo comparativo
- Columna 2: FG-E: contenido en sólidos experimental en % en peso, referido a la dispersión
- Columna 3: Bf20: viscosidad según Brookfield experimental en mPas
- Columna 4: Bf20 (60%): viscosidad calculada para un contenido en sólidos de 60% de las columnas 1 y 2, así como de la columna 9 de la Tabla 1
- 10 Columna 5: x3,50: valor central de la función de distribución del volumen del tamaño de partículas en nm
- Columna 6: arenilla: residuo de tamizado > 40 μm en ppm, referido a la dispersión
- Columna 7: valor K
- Columna 8: índice de viscosidad límite, determinado a partir del valor K, en dl/g

Tabla 3: continuación

1	2	3	4	5	6	7	8
Ej.	FG-E %	Bf20 mPaS	Bf20 (60%) mPas	x3,50 nm	arenilla ppm	Valor K	[η] dl/g
30	59,0	2.250	3.710	992	329	100	1,95
31	59,7	6.720	7.808	1.036	224	107	2,21
32	59,3	5.600	7.947	848	121	81	1,32
33	60,1	7.900	7.515	902	89	82	1,35
34	60,0	4.440	4.440	956	59	92	1,67
35	59,3	3.000	4.257	960	84	91	1,64
36	59,4	3.940	5.318	886	191	87	1,51
V 37	57,1	1.290	5.499	2.512	156	87	1,51
38	57,8	5.280	15.862	865	140	100	1,95
39	57,9	5.020	14.345	993	36	94	1,74
40	57,6	5.680	18.858	2.683	106	76	1,17
41	57,5	650	2.269	2.783	183	77	1,20
42	59,3	1.440	2.043	1.275	40	102	2,02
43	60,3	2.510	2.160	669	119	117	2,61
44	61,4	2.670	1.326	782	81	119	2,70
V 45	61,5	6.380	3.014	713	187	113	2,45
V 46	60,9	4.920	3.137	972	157		
47	61,0	4.060	2.463	633	139	112	2,41
48	61,3	3.820	1.994	818	425		
V 49	61,6	3.710	1.667	718	146		
V 50	58,9	3.860	6.690	588	191		
V 51	58,6	6.200	12.485	722	757		
V 52	57,1	1.205	5.137	827	164		
V 53	58,6	1.750	3.524	883	200		
V 54	58,3	2.070	4.843	923	502	118	2,66
V 55	60,0	2.490	2.490	1.136	135	111	2,37
V 56	58,3	504	1.179	945	442		
V 57	56,6	1.040	5.693	915	262	109	2,29
V 58	57,8	1.300	3.905	1.383	222		
V 59	59,4	6.910	9.328	534	475		
V 60	58,8	4.120	7.507	1.293	205		
V 61	58,1	4.360	11.274	3.434	851	66	0,90

Tabla 4: Propiedades del pegamento de las dispersiones de polímeros

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ej.	AZG sec	Cohes. N/mm ²	HS	Adh PS N/cm	Adh PET1 N/cm	Adh PET2 N/cm	Δ% Adh PS	Δ% Adh PET1
V 1	1,4	0,5	15	10,8	2,5	0,5	-	-
V 2	2,4	< 0.1	10	4,8	7,6	3,0	-	-
V 3	1,4	1,3	17	3,5	3,4		0	0
V 4	1,2	1,1	18	2,9	2,4	1,5	0	0
5	1,2	0,6	16	5,7	4,6	3,3	63	35
6	1,2	0,5	15	5,8	4,8	3,7	100	100
7	1,9	1,1	16	4,2	4,1	3,2	20	20
8	1,3	0,5	15	4,6	4,1	2,8	31	21
9	1,4	0,5	16	6,5	5,3	2,8	124	121
10	1,6	0,5	15	5,0	4,1	2,7	43	21
V 11	1,4	0,6	15	3,4	3,7	2,8	-3	9
12	1,2	0,4	15	6,9	4,5	2,5	97	32
V 13	1,5	0,6	15	2,9	3,8	3,4	-17	12
14	1,2	0,5	14	5,4	4,9	2,4	54	44
15	1,4	0,6	14	4,9	4,7	2,4	69	96
16	1,2	0,4	15	5,3	4,8	2,6	83	100
17	2,2	0,3	14	6,6	4,9	2,3	128	104
18	1,2	0,3	16	6,1	5,4	2,5	110	125
19	1,4	0,6	17	5,6	4,9	2,6	93	104
20	1,9	0,5	14	5,1	4,7	2,7	76	96
21	1,4	0,4	18	6,2	5,2	2,3	114	117
22	1,8	0,5	15	5,4	4,7	2,5	86	96
23	1,8	0,5	14	6,1	4,5	2,5	110	88
24	1,2	0,5	15	5,7	3,7	2,1	97	54
25	1,6	0,8	16	5,2	4,2	2,7	79	75
26	1,4	0,8	15	4,6	4,6	2,8	59	92
27	1,2	0,8	15	4,5	4,1	2,9	55	71
28	1,2	0,7	17	4,7	4,4	2,8	62	83
29	1,6	0,7	15	5,4	5,6	2,8	86	133

Leyendas de la Tabla 4:

Columna 1: Ej: Ejemplo N°, V designa Ejemplo comparativo

5 Columna 2: AZG: velocidad de atracción, medida como AZG en s

Columna 3: Cohes.: cohesión determinada como estabilidad térmica en N/mm²

Columna 4: HS: suma adhesiva

Columna 5: Adh PS: adhesión/resistencia a despegarse en N/cm sobre poliestireno Sidaplast® PF 90 a una velocidad de separación de 5 mm/min

10 Columna 6: Adh PET1: adhesión/resistencia a despegarse en N/cm sobre poli(tereftalato de etileno) Hostaphan® RN125 de 10 mm/min

Columna 7: Adh PET2: adhesión/resistencia a despegarse en N/cm sobre poli(tereftalato de etileno) Hostaphan® RN125 de 900 mm/min

Tabla 4: continuación

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ej.	AZG sec	Cohes. N/mm ²	HS	Adh PS N/cm	Adh PET1 N/cm	Adh PET2 N/cm	Δ% Adh PS	Δ% Adh PET1
30	1,4	0,3	15	6,5	5,6	2,8	124	133
31	1,2	0,4	15	5,9	5,2	2,5	103	117
32	1,2	0,3	15	13,9	6,1	2,5	379	154
33	1,2	0,3	16	5,4	4,7	3,3	86	96
34	1,2	0,3	15	7,0	5,9	2,5	141	146
35	1,4	0,3	15	10,8	7,5	2,6	272	213
36	1,2	0,3	14	11,7	6,9	2,7	303	188
V 37	1,8	1,1	15	2,9	3,1	1,1	0	0
38	1,2	0,4	15	5,4	5,3	2,3	86	71
39	1,2	0,4	15	4,8	4,8	2,9	66	100
40	1,6	0,4	18	8,0	4,7	2,5	-	-
41	1,2	0,3	18	10,0	5,5	2,2	-	-
42	1,2	0,4	15	5,2	4,3	2,8	79	79
43	1,2	0,5	16	4,6	3,6	2,0	59	50
44	1,3	0,6	16	5,4	4,3	2,0	86	79
V 45	1,4	0,5	16	2,4	2,7	2,4	-17	13
V 46	1,8	0,9	15	3,2	1,2	1,5	10	-50
47	1,3	0,5	15	5,4	3,0	2,0	86	25
48	1,8	0,5	14	6,6	3,3	2,0	128	38
V 49	1,6	0,6		4,1	1,9	1,9	41	-21
V 50	1,4	0,6		4,5	1,7		29	-50
V 51	1,2	0,5		4,6	1,5		31	-56
V 52	1,2	0,4		3,0	2,9		-14	-15
V 53	1,6	0,6		2,9	2,6		-17	-24
V 54	1,2	0,7		3,3	4,9	2,1	-6	44
V 55	1,2	0,6		2,8	4,4	2,7	-3	83
V 56	2,4	0,6		4,1	2,5		17	-26
V 57	1,2	0,4	14	5,3	3,9		51	15
V 58	1,4	1,3	17	3,1	3,0	2,3	0	0
V 58A	1,6	1,3	16	3,3	3,0	2,4	6	0
V 59	1,4	0,04	12	14,4	15,3			
V 60	2,2	0,10	13	4,4	3,0			
V 61	3,4	0,80	13	2,4	1,8			

Leyendas de la Tabla 4 (continuación):

- 5 Columna 8: Δ% Adh PS: variación porcentual de la adhesión sobre poliestireno conforme a la columna 5, referida a un polímero preparado, por lo demás, bajo condiciones iguales, pero en ausencia de emulsionante
- Columna 9: Δ% Adh PET1: variación porcentual de la adhesión sobre poli(tereftalato de etileno) conforme a la columna 6, referida a un polímero preparado, por lo demás, bajo condiciones iguales, pero en ausencia de emulsionante

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de polímeros mixtos de acetato de vinilo-etileno mediante polimerización en emulsión iniciada en los radicales de acetato de vinilo y 18 a 34% en peso de etileno, referido al peso total de los monómeros acetato de vinilo y etileno y, eventualmente, otros comonómeros, caracterizado porque se polimeriza en presencia de al menos un coloide protector y de 0,5 a 4% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de al menos un emulsionante no iónico etoxilado, con un radical alquilo ramificado o lineal o en forma de copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno y bajo la exclusión de reguladores de cadena, disponiéndose previamente antes del inicio de la polimerización 10 a 70% en peso del monómero acetato de vinilo y 40 a 100% en peso del monómero etileno, disponiendo previamente la proporción de coloide protector hasta 100% en peso, disponiendo previamente la proporción de emulsionante en al menos 25% en peso y aportándose por dosificación las restantes proporciones de monómeros, coloide protector y emulsionante durante la polimerización, procediéndose de manera que se cumple el criterio del proceso COP ("criterion of process")
 $2,5 \leq COP \leq 70$, en donde se cumple que
 $COP = 100 \times (ETM^{2,5} \times ETV^{1,25} \times EA^{2,5} \times EV^{1,5} \times VV^{-1})$, con
 $ETM = MEt/MM$, $ETV = MEtV/MEt$, $EA = 100 ME/MM$, $EV = MEV/ME$ y $VV = MVacV/MVac$, con
 MEt = masa total de etileno en kg, MM = masa total de monómero en kg, $MEtV$ = masa de la carga previa de etileno en kg, ME = masa total de emulsionante en kg; MEV = masa de la carga previa de emulsionante en kg; $MVacV$ = masa de la carga previa de acetato de vinilo en kg y $MVac$ = masa total de acetato de vinilo en kg.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copolimerizan exclusivamente acetato de vinilo y etileno, en donde la proporción de etileno asciende a 22 hasta 32% en peso, referido al peso total de los monómeros.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como coloide protector se emplean poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados, con un grado de hidrólisis medio de 86 a 96% en moles y un grado de polimerización medio másico de 600 a 2.000,
y/o
poli(alcoholes vinílicos) totalmente saponificados con un grado de hidrólisis medio de 96,1 a 99,9 y un grado de polimerización medio de 600 a 3.500,
y/o
poli(alcoholes vinílicos) modificados con etileno, totalmente saponificados, con un grado de hidrólisis medio de 94,5 a 99,9 y un grado de polimerización medio másico de 500 a 5.000,
y/o
hidroxietilcelulosa, con una viscosidad en disolución acuosa al 2% en peso de ≤ 1.500 mPas.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el coloide protector se emplea en la polimerización en una cantidad de 1 a 4% en peso, referido al peso total de los monómeros.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el emulsionante se emplea en la polimerización en una cantidad de 0,8 a 3% en peso, referido al peso total de los monómeros.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como emulsionantes se emplean uno o varios del grupo que comprende alcoholes grasos etoxilados no iónicos con un radical alquilo ramificado o de cadena lineal, presentando el radical alquilo 4 a 40 átomos de C y estando etoxilado en cada caso con 2 a 60 unidades de óxido de etileno, y copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) con una proporción de óxido de etileno de 10 a 40% en peso y una masa molar de 1.500 a 3.000.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque sólo se emplea un emulsionante individual, del grupo que comprende etoxilatos isotrideclicos no iónicos con 2 a 60 unidades de OE, alcoholes grasos lineales etoxilados, no iónicos, con 4 a 40 unidades de OE así como copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) con una proporción de óxido de etileno de 10 a 40% en peso.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se emplean mezclas de emulsionantes que comprenden mezclas a base de dos alcoholes isotrideclicos etoxilados no iónicos, conteniendo un componente 4 a 18 unidades de OE y presentando el segundo componente 12 a 40 unidades de OE, así como mezclas a base de un alcohol isotrideclico etoxilado no iónico con 2 a 60 unidades de OE y un emulsionante no iónico, lineal, etoxilado, del grupo que comprende alcoholes grasos lineales con 4 a 40 unidades de OE y copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), así como mezclas a base de uno o varios alcoholes isotrideclicos etoxilados no iónicos con 2 a 60 unidades de OE,

- o a base de uno o varios alcoholes grasos lineales etoxilados no iónicos con 4 a 40 unidades de OE, o copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) con una proporción en óxido de etileno de 10 a 40% en peso,
- 5 en cada caso con uno o varios emulsionantes aniónicos etoxilados, preferiblemente del grupo que comprende alquilétersulfatos lineales a base de alcoholes grasos lineales con 4 a 40 átomos de C y 4 a 40 unidades de OE, así como semiésteres del ácido sulfosuccínico de alcoholes grasos lineales con 4 a 40 átomos de C y 4 a 40 unidades de OE.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque para el inicio se emplea una combinación a base de peróxido de hidrógeno y formaldehído-sulfoxilato de sodio.
- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque antes del inicio se dispone previamente acetato de vinilo en una proporción de 15 a 50% en peso.
- 15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque antes del inicio se dispone previamente etileno en una proporción de 50 a 75% en peso.
- 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la proporción de emulsionante se dispone previamente en un 55 a 85% en peso antes del inicio de la polimerización.
- 20 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la proporción de coloide protector se dispone previamente en un 100% en peso antes del inicio de la polimerización.
- 14.- Polímeros mixtos de acetato de vinilo y etileno, obtenidos mediante polimerización en emulsión iniciada en los radicales según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizados porque el valor K del polímero mixto de acetato de vinilo y etileno asciende a $75 \leq \text{valor K} < 125$.
- 25 15.- Polímeros mixtos de acetato de vinilo y etileno, obtenidos mediante polimerización en emulsión iniciada en los radicales según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizados porque sus películas adhesivas en la asociación adhesiva presentan una cohesión, medida como estabilidad térmica, de al menos $0,2 \text{ N/mm}^2$, y una adhesión de $> 3,5 \text{ N/cm}$, preferiblemente al menos $4,1 \text{ N/cm}$ de resistencia a despegarse para una lámina de poli(tereftalato de etileno) Hostaphan® RN125 pegada con algodón a una velocidad de separación de 10 mm/min , y al menos $4,2 \text{ N/cm}$, preferiblemente al menos $4,5 \text{ N/cm}$, de manera particularmente preferida al menos $5,0 \text{ N/cm}$ para una lámina de poliestireno Sidaplast® Polyflex 90 pegada con algodón a una velocidad de separación de 5 mm/min .
- 30 35 16.- Polímeros mixtos de acetato de vinilo y etileno, obtenidos mediante polimerización en emulsión iniciada en los radicales según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizados porque éstos muestran sobre al menos dos sustratos polímeros arbitrarios diferentes, tales como poliestireno o poli(tereftalato de etileno), en cada caso al menos una adhesión 20% mayor, calculada como resistencia a despegarse, comparada con polímeros mixtos de acetato de vinilo y etileno que fueron polimerizados bajo condiciones por lo demás iguales, pero en ausencia de emulsionantes.
- 40 17.- Uso de los productos del procedimiento de las reivindicaciones 1 a 13 o de polímeros mixtos de acetato de vinilo y etileno según las reivindicaciones 14 a 16 en calidad de pegamentos o en formulaciones de pegamentos.
- 45 18.- Uso según la reivindicación 17, en formulaciones de pegamentos para papel, pegamentos para envases, pegamentos para madera y pegamentos para materiales fibrosos tejidos y no tejidos.
- 50 19.- Uso según la reivindicación 17, para el pegado de láminas de material sintético con sustratos celulósicos.
- 20.- Uso según la reivindicación 17, para el pegado de sustratos de materiales sintéticos entre sí, por ejemplo para el pegado de lámina/lámina.