

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 501**

51 Int. Cl.:

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 261/04 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2014** **PCT/EP2014/077799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15091379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014** **E 14821111 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018** **EP 3083728**

54 Título: **Procedimiento para la aplicación de pegamentos en dispersión**

30 Prioridad:

16.12.2013 DE 102013226114

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

13.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BABAR, MUHAMMAD;
SEIDEL, JESSICA y
KÖGLER, GERHARD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 663 501 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 aplicación de pegamentos en dispersión

La invención se refiere a procedimientos para la aplicación de pegamentos en dispersión que contienen uno o varios polivinilésteres por medio de procedimientos de aplicación mecánicos, en especial procedimientos en cadena de producción, como procedimientos de aplicación por inyección o laminación, así como a poliviniléster en forma de dispersiones acuosas, o polvos redispersables en agua.

Los pegamentos en dispersión a base de polivinilésteres se aplican frecuentemente, a modo de ejemplo para el pegado de papel o cartones para la obtención de cajas plegables, sobres, prospectos o cigarrillos. Tales productos se producen habitualmente a escala industrial en fabricación en cadena de producción. En este caso, los pegamentos en dispersión se aplican generalmente sobre el sustrato por medio de procedimientos de aplicación mecánicos, como sistemas de aplicación por inyección o tecnologías de laminación. En estos procedimientos de aplicación, las impurezas debidas a pegamento, que son ocasionadas por la aplicación de pegamento imprecisa o descontrolada, también descrita como la denominada "salpicadura", conducen a problemas en la fabricación. Si el pegamento llega a la banda de transporte, esto puede llevar a adherencias del material fabricado, lo que provoca tiempos de interrupción de la máquina y trabajos de limpieza costosos. Durante la aplicación por inyección, frecuentemente se forman depósitos en forma de espiga en el punto de salida de la tobera, por lo cual el chorro de pegamento que sale de la tobera se desvía. Esto es perjudicial para un control exacto de la aplicación de pegamento, y también puede conducir a la contaminación, y finalmente a la parada de la instalación. En sistemas de aplicación por inyección, los pegamentos en dispersión se alimentan por medio de bombas a través de sistemas de conducción de una tobera con una válvula de apertura y cierre rápidos, a modo de ejemplo con frecuencias de conmutación de hasta 1000/segundo. Las frecuencias de pulso de válvulas de tobera tan elevadas exponen a los pegamentos en dispersión a fuerzas de cizallamiento extremadamente elevadas en el interior de la tobera. Por consiguiente, los pegamentos en dispersión apropiados deben ser muy estables al cizallamiento.

Por el documento EP-A 1889890, así como por el documento EP-A 1887018, es conocida una serie de dispersiones poliméricas de acetato de vinilo-etileno estabilizadas con emulsionante para procedimientos de aplicación mecánicos. No obstante, además existe una demanda de pegamentos en dispersión con los que se puedan cumplir aún mejor los requisitos de procedimientos de aplicación mecánicos.

Ante estos antecedentes existía la tarea de poner a disposición nuevas medidas, con las que se pudieran evitar o reducir uno o varios de los problemas citados anteriormente en la aplicación de pegamentos en dispersión por medio de procedimientos de aplicación mecánicos.

Son objeto de la invención procedimientos para la aplicación de pegamentos en forma de dispersiones acuosas (pegamentos en dispersión), que contienen uno o varios polivinilésteres y, en caso dado, uno o varios aditivos, por medio de procedimientos de aplicación mecánicos, caracterizados por que los polivinilésteres están estabilizados con al menos dos alcoholes polivinílicos, teniendo al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 36 a 60 mPas (alcohol polivinílico altamente viscoso), y al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 19 a 35 mPas (alcohol polivinílico de viscosidad media).

Otro objeto de la invención son polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua, caracterizado por que los polivinilésteres son obtenibles por medio de polimerización iniciada a través de radicales de monómeros constituidos por

a) uno o varios vinilésteres,

en caso dado b1) una o varias olefinas,

en caso dado b2) uno o varios monómeros con insaturación etilénica seleccionados a partir del grupo constituido por (met)acrilatos, compuestos aromáticos vinílicos, 1,3-dienos y halogenuros de vinilo, y en caso dado un 0 a un 10 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de monómeros auxiliares seleccionados a partir del grupo constituido por ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica, nitrilos de ácido carboxílico con insaturación etilénica, mono- y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico, ácidos sulfónicos con insaturación etilénica o sus sales, comonómeros con poliinsaturación etilénica, comonómeros epoxifuncionales, comonómeros silicofuncionales, acrilato y metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, diacetonaacrilamida, acrilato de acetilacetoxietilo y metacrilato de acetilacetoxietilo, estando estabilizados los polivinilésteres con al menos dos alcoholes polivinílicos, teniendo al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 36 a 60 mPas, un alcohol polivinílico de viscosidad elevada, y al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 19 a 35 mPas, un alcohol polivinílico de viscosidad media, teniendo todos los alcoholes polivinílicos de viscosidad media un grado de saponificación de $\leq 94\%$, y

siendo un 1 a un 30 % en peso, referido al peso total de alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada.

Tales dispersiones o polvos de polivinilésteres son especialmente apropiados para el procedimiento según la invención y para la solución del problema según la invención.

- 5 Los datos respecto a las viscosidades de alcoholes polivinílicos en la presente solicitud se refieren a la viscosidad de Höppler, determinada respectivamente a 20°C según la norma DIN 53015 en disolución acuosa al 4 %.

10 El alcohol polivinílico de viscosidad elevada tiene preferentemente una viscosidad de 38 a 55 mPas, y de modo especialmente preferente 40 a 55 mPas. La fracción de alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada asciende preferentemente a un 1 hasta un 30 % en peso, de modo especialmente preferente a un 2 hasta un 20 % en peso, y del modo más preferente a un 3 hasta un 10 % en peso, referido respectivamente al peso total de alcoholes polivinílicos. La fracción de alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada asciende preferentemente a un 0,01 hasta un 1,8 % en peso, de modo especialmente preferente a un 0,1 hasta un 1,2 % en peso, del modo más preferente a un 0,15 hasta un 0,6 % en peso, referido respectivamente al peso anhidro de polivinilésteres.

15 El alcohol polivinílico de viscosidad media tiene una viscosidad preferentemente de 20 a 35 mPas, de modo especialmente preferente de 21 a 30 mPas, y del modo más preferente de 23 a 27 mPas. La fracción de alcoholes polivinílicos de viscosidad media asciende preferentemente a un 30 hasta un 99 % en peso, de modo especialmente preferente a un 35 hasta un 80 % en peso, y del modo más preferente a un 40 hasta un 70 % en peso, referido respectivamente al peso total de alcoholes polivinílicos. La fracción de alcoholes polivinílicos de viscosidad media asciende preferentemente a un 0,5 hasta un 6,0 % en peso, de modo especialmente preferente a un 1,0 hasta un 5,0 % en peso, y del modo más preferente a un 2,0 hasta un 4 % en peso, referido respectivamente al peso anhidro de polivinilésteres.

25 La cantidad total de alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada y alcoholes polivinílicos de viscosidad media asciende preferentemente a un 0,6 hasta un 6 % en peso, de modo especialmente preferente a un 1 hasta un 5 % en peso, y del modo más preferente a un 1,5 hasta un 4,5 % en peso, referido respectivamente al peso anhidro de polivinilésteres.

30 En caso dado, las dispersiones de polivinilésteres pueden contener adicionalmente uno o varios alcoholes polivinílicos de baja viscosidad. Los alcoholes polivinílicos de baja viscosidad tienen viscosidades preferentemente de 1 a 18 mPas, de modo más preferente de 1 a 15 mPas, de modo especialmente preferente de 1 a 10 mPas, y del modo más preferente de 2 a 8 mPas. La fracción de alcoholes polivinílicos de baja viscosidad asciende preferentemente a un 0 hasta un 60 % en peso, de modo especialmente preferente de un 10 a un 50 % en peso, y del modo más preferente a un 20 hasta un 40 % en peso, referido respectivamente al peso total de alcoholes polivinílicos. La fracción de alcoholes polivinílicos de baja viscosidad asciende preferentemente a un 0 hasta un 4,0 % en peso, de modo especialmente preferente a un 0,5 hasta un 3,5 % en peso, y del modo más preferente a un 1 hasta un 3 % en peso, referido respectivamente al peso anhidro de polivinilésteres.

35 En una forma de realización especialmente preferente, los polivinilésteres están estabilizados con al menos tres alcoholes polivinílicos, en especial con al menos un alcohol polivinílico de viscosidad elevada, al menos un alcohol polivinílico de viscosidad media, y al menos un alcohol polivinílico de baja viscosidad.

40 De manera simplemente aclaratoria, cabe señalar que los alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada, los alcoholes polivinílicos de viscosidad media, y los alcoholes polivinílicos de baja viscosidad en la presente invención se denominan también alcoholes polivinílicos de manera conjunta.

45 Los alcoholes polivinílicos pueden estar parcialmente saponificados o completamente saponificados. Son preferentes alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados, en especial los alcoholes polivinílicos de viscosidad media. El grado de hidrólisis de los alcoholes polivinílicos asciende preferentemente a un 80 hasta un 94 % en moles, de modo especialmente preferente a un 83 hasta un 92 % en moles, y del modo más preferente a un 85 hasta un 90 % en moles.

50 De modo preferente, los alcoholes polivinílicos están constituidos exclusivamente por unidades alcohol vinílico y unidades acetato de vinilo. No obstante, también se pueden emplear alcoholes polivinílicos saponificados parcialmente, modificados por vía hidrófoba, pero preferentemente no se emplean alcoholes polivinílicos modificados por vía hidrófoba. Son ejemplos a tal efecto copolímeros saponificados parcialmente de acetato de vinilo con comonomeros hidrófobos, como acetato de isopropenilo, pivalato de vinilo, etilhexanoato de vinilo, vinilésteres de ácidos monocarboxílicos saturados alfa-ramificados con 5 o 9 a 11 átomos de C, maleinatos de dialquilo y fumaratos de dialquilo, como maleinato de diisopropilo y fumarato de diisopropilo, cloruro de vinilo, vinilalquiléteres, como vinilbutiléter, olefinas, como eteno y deceno. La fracción de unidades hidrófobas asciende preferentemente a un 0,1 hasta un 10 % en peso, referido al peso total de alcohol polivinílico saponificado parcialmente. También se pueden

- emplear mezclas de los citados alcoholes polivinílicos. Otros alcoholes polivinílicos preferentes son alcoholes polivinílicos saponificados parcialmente, hidrofobizados, que se obtienen mediante reacción análoga a polimerización, a modo de ejemplo acetalización de las unidades de alcohol polivinílico con C₁- a C₄-aldehídos, como butiraldehído. La fracción de unidades hidrófobas asciende preferentemente a un 0,1 hasta un 10 % en peso, referido al peso total de acetato de polivinilo saponificado parcialmente. Los citados alcoholes polivinílicos son accesibles por medio de procedimientos conocidos por el especialista.
- Los polivinilésteres son obtenibles generalmente por medio de polimerización iniciada a través de radicales de a) uno o varios vinilésteres, y en caso dado b) uno o varios monómeros con insaturación etilénica adicionales.
- A modo de ejemplo, son vinilésteres apropiados a) aquellos de ácidos carboxílicos con 1 a 22 átomos de C, en especial 1 a 12 átomos de C. Son preferentes acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo, y vinilésteres de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 9 a 11 átomos de C, a modo de ejemplo VeoVa9R o VeoVa10R (nombres comerciales de la firma Momentive). Es especialmente preferente acetato de vinilo.
- Los vinilésteres a) se emplean en una cantidad preferentemente de un 50 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente de un 70 a un 95 % en peso, y del modo más preferente de un 80 a un 90 % en peso, referido respectivamente al peso total de monómeros.
- Como monómeros con insaturación etilénica adicionales b1) se seleccionan en especial una o varias olefinas, como propileno, o preferentemente etileno.
- Los monómeros b1) se copolimerizan en una cantidad preferentemente de un 5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente de un 5 a un 30 % en peso, y del modo más preferente de un 10 a un 20 % en peso, referido respectivamente al peso total de monómeros.
- Como monómeros con insaturación etilénica adicionales b2), en caso dado en combinación con una o varias olefinas, como etileno, también se pueden seleccionar uno o varios monómeros con insaturación etilénica a partir del grupo que comprende (met)acrilatos, compuestos aromáticos vinílicos, 1,3-dienos y halogenuros de vinilo.
- Monómeros apropiados del grupo de ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico son, a modo de ejemplo, ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C. Son metacrilatos o acrilatos preferentes 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. Son especialmente preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.
- Como compuestos aromáticos vinílicos son preferentes estireno, metilestireno y viniltolueno. El halogenuro de vinilo preferente es cloruro de vinilo. Son dienos preferentes 1,3-butadieno e isopreno.
- Los monómeros b2) se copolimerizan en una cantidad preferentemente de un 0 a un 45 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 10 a un 30 % en peso, referido respectivamente al peso total de los monómeros. Del modo más preferente no se copolimerizan monómeros b2).
- En caso dado se puede copolimerizar aún un 0 a un 10 % en peso, en especial un 0,05 a un 10 % en peso de monómeros auxiliares, referido al peso total de la mezcla de monómeros. No obstante, del modo más preferente no se copolimerizan monómeros auxiliares. Son ejemplos de monómeros auxiliares ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; nitrilos de ácido carboxílico con insaturación etilénica, preferentemente acrilonitrilo; mono- y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico, como los dietil- y diisopropilésteres, ácidos sulfónicos con insaturación etilénica, o bien sus sales, preferentemente ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Otros ejemplos son comonómeros con poliinsaturación etilénica, a modo de ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo, isocianurato de trialilo o cianurato de trialilo. También son apropiados comonómeros epoxifuncionales, como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Otros ejemplos son comonómeros silicofuncionales, como acriloxipropiltri(alcoxi)- y metacriloxipropiltri(alcoxi)silanos, viniltrialcoxisilanos y vinilmetildialcoxisilanos, pudiendo estar contenidos como grupos alcoxi, a modo de ejemplo, restos etoxi- y etoxipropilenglicoléter. Cítese también acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, así como compuestos como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo.
- Preferentemente se seleccionan uno o varios polivinilésteres a partir del grupo que comprende homopolímeros de viniléster, polímeros mixtos de viniléster-etileno, polímeros mixtos de viniléster que contienen una o varias unidades viniléster y una o varias unidades monoméricas adicionales a partir del grupo que comprende compuestos aromáticos vinílicos, halogenuros de vinilo, acrilatos, metacrilatos, así como, en caso dado, etileno.

Los ejemplos de polímeros mixtos de vinilésteres preferentes se basan en un 50 a un 90 % en peso de uno o varios vinilésteres, un 10 a un 20 % en peso de etileno, y en caso dado un 1 a un 40 % en peso de uno o varios monómeros adicionales, referido al peso total de monómeros.

También son preferentes mezclas de comonómeros de acetato de vinilo con un 10 a un 20 % en peso de etileno; así como mezclas de comonómeros de acetato de vinilo con un 10 a un 20 % en peso de etileno y un 1 a un 40 % en peso de uno o varios comonómeros adicionales del grupo vinilésteres con 1 a 12 átomos de C en el resto ácido carboxílico, como propionato de vinilo, laurato de vinilo, vinilésteres de ácidos carboxílicos alfa-ramificados con 9 a 11 átomos de carbono, como VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11; y mezclas de acetato de vinilo, un 10 a un 20 % en peso de etileno, y preferentemente un 1 a un 40 % en peso de acrilatos de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de carbono, en especial acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; y mezclas con un 30 a un 75 % en peso de acetato de vinilo, un 1 a un 30 % en peso de laurato de vinilo, o vinilésteres de un ácido carboxílico alfa-ramificado con 9 a 11 átomos de carbono, así como un 1 a un 30 % en peso de acrilatos de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de carbono, en especial acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, que contienen aún un 10 a un 20 % en peso de etileno; así como mezclas con acetato de vinilo, un 10 a un 20 % en peso de etileno y un 1 a un 60 % en peso de cloruro de vinilo; pudiendo contener aún las mezclas los citados monómeros auxiliares en las citadas cantidades, y sumándose los datos en % en peso para dar un 100 % en peso respectivamente.

Los polivinilésteres son preferentemente bimodales o multimodales. Los polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas, en el caso de un contenido en producto sólido de un 50 % en agua, presentan una viscosidad preferentemente de 1000 a 8000 mPas, de modo especialmente preferente 2000 a 7000 mPas, y del modo más preferente 3000 a 6000 mPas (determinado con un viscosímetro de Brookfield, a 23°C y 20 rpm, bajo empleo del husillo empleado habitualmente por el especialista para el respectivo intervalo de viscosidad).

Los polivinilésteres tienen temperaturas de transición vítrea T_g preferentemente de -20°C a +40°C, más preferentemente -10°C a +30°C, de modo especialmente preferente de 0°C a +15°C, y del modo más preferente de +1°C a +10°C. En este caso, la selección de monómeros, o bien la selección de fracciones ponderales de comonómeros, se efectúa de modo que resulten las temperaturas de transición vítrea T_g citadas anteriormente. La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros se determina por medio del calorímetro diferencial dinámico DSC1 de la firma Mettler-Toledo en crisol abierto, a una velocidad de calefacción de 10 K/min. Se valora el punto medio de transición vítrea en el 2º ciclo de calefacción. La T_g se puede calcular previamente de manera aproximada también por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) es válido: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción másica (% en peso/100) del monómero n, y T_{gn} la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Se indican valores de T_g para homopolímeros en el manual de polímeros, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

La obtención de polivinilésteres se efectúa preferentemente según el procedimiento de polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión se efectúa habitualmente en medio acuoso, es decir, habitualmente en ausencia de disolventes orgánicos. En la copolimerización de comonómeros gaseosos, como etileno, 1,3-butadieno o cloruro de vinilo, también se puede trabajar bajo presión, en general entre 5 bar y 100 bar, preferentemente entre 65 y 80 bar. La temperatura de polimerización asciende en general a 40°C hasta 100°C, preferentemente a 50°C hasta 80°C, y de modo especialmente preferente a 60 hasta 70°C.

La iniciación de la polimerización se efectúa preferentemente con las combinaciones de iniciadores redox de uso común para la polimerización en emulsión. Son ejemplos de iniciadores de oxidación apropiados las sales sódicas, potásicas y amónicas de ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peroxodifosfato potásico, peroxopivalato de terc-butilo, hidroperóxido de cumilo, monohidroperóxido de isopropilbenceno, azobisisobutironitrilo. Son especialmente preferentes las sales sódicas, potásicas y amónicas de ácido peroxodisulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los citados iniciadores se emplean en general en una cantidad de un 0,01 a un 2,0 % en peso, referido al peso total de monómeros. Los citados agentes oxidantes, en especial las sales de ácido peroxodisulfúrico, se pueden emplear también por separado como iniciadores térmicos.

A modo de ejemplo, son agentes reductores apropiados los sulfitos y bisulfitos de metales alcalinos y de amonio, como sulfito sódico, los derivados de ácido sulfoxilico, como formadehído-sulfoxilatos de cinc o alcalinos, a modo de ejemplo hidroximetanosulfonato sódico (Brüggolit), ácido (iso)ascórbico o sus sales, y mezclas de sales de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético con sulfito sódico (FF6). Son preferentes sulfito sódico, bisulfito sódico, y en especial ácido (iso)ascórbico o sus sales alcalino(térreas), y FF6. La cantidad de agente reductor asciende preferentemente a un 0,015 hasta un 3 % en peso, referido al peso total de los monómeros.

La polimerización se lleva a cabo habitualmente a valores de pH de ≤ 9 , preferentemente 2 a 9, y de modo especialmente preferente 3 a 8. El ajuste del valor de pH se puede efectuar con las medidas de uso común, como ácidos, bases, o en especial tampones, como acetato sódico o fosfatos.

Para el control del peso molecular se pueden emplear sustratos reguladores durante la polimerización. Si se emplean reguladores, éstos se emplean habitualmente en cantidades entre un 0,01 y un 5,0 % en peso, referido al peso total de monómeros a polimerizar, y se dosifican por separado, o también mezclados previamente con componentes de reacción. Son ejemplos de tales sustancias n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, isopropanol y acetaldehído. Preferentemente no se emplean sustancias reguladoras.

La polimerización se puede efectuar, a modo de ejemplo, en presencia de los alcoholes polivinílicos citados al inicio y/o en caso dado uno o varios coloides de protección adicionales. No obstante, preferentemente se prescinde de coloides de protección adicionales. Por lo tanto, los pegamentos en dispersión, o bien los polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua, no contienen preferentemente coloides de protección adicionales, además de alcoholes polivinílicos. Son ejemplos de coloides de protección adicionales polivinilpirrolidonas; polisacáridos en forma hidrosoluble, como almidones (amilosa y amilopectina), celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas, como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina; sulfonatos de lignina; polímeros sintéticos, como ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades comonoméricas carboxifuncionales, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros hidrosolubles; sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftalina-formaldehído, copolímeros de ácido estirenomaleico y viniletermaleico.

En general, los alcoholes polivinílicos y los coloides de protección adicionales, empleados en caso dado, se añaden en suma en una cantidad de un total de un 0,5 a un 20 % en peso, referido al peso total de monómeros, en la polimerización en emulsión.

En el procedimiento de polimerización en emulsión se puede polimerizar también en presencia de emulsionantes. Cantidades de emulsionantes preferentes son un 0 a un 7 % en peso, en especial un 1 a un 7 % en peso, referido al peso total de monómeros. No obstante, de modo especialmente preferente no se emplean emulsionantes. Por lo tanto, los pegamentos en dispersión especialmente preferentes, o bien polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua, no contienen emulsionantes.

Son ejemplos de emulsionantes los emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos. Son ejemplos de emulsionantes aniónicos los sulfatos de alquilo con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos de C, alquil- o alquilariletersulfatos con 8 a 18 átomos de carbono en el resto hidrófobo y hasta 40 unidades óxido de etileno o propileno, sulfonatos de alquilo- o alquilarilo con 8 a 18 átomos de carbono, ésteres y semiésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes o alquilfenoles monovalentes. Son ejemplos de emulsionantes no iónicos alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres con 8 a 40 unidades óxido de etileno.

La polimerización se puede llevar a cabo en reactores de polimerización convencionales, a modo de ejemplo en reactores de presión y/o reactores sin presión. Como reactores de presión, o bien reactores sin presión, se pueden emplear los reactores de acero convencionales, dimensionados correspondientemente, con instalación de agitación, sistemas de calefacción/refrigeración, así como conductos para la alimentación de eductos, o bien la descarga de productos. En el caso de empleo de monómeros gaseosos, como etileno, se emplea preferentemente un reactor de presión y, en caso dado, adicionalmente un reactor sin presión. La presión de trabajo preferente en el reactor de presión asciende a 3 hasta 120 bar, de modo especialmente preferente 10 a 80 bar. La presión de trabajo preferente en el reactor sin presión asciende a 100 mbar hasta 5 bar, de modo especialmente preferente 200 mbar a 1 bar.

La polimerización se efectúa preferentemente en procedimiento discontinuo o semidiscontinuo, pero también se puede efectuar en procedimiento continuo.

A modo de ejemplo, en el procedimiento discontinuo o semicontinuo, los monómeros se pueden disponer o añadir con dosificación en total. Preferentemente se procede de modo que se dispone un 20 a un 100 % en peso, en especial más de un 70 % en peso, referido al peso total, de monómeros, y la cantidad restante de monómeros remanente se añade con dosificación en un momento posterior durante la polimerización en emulsión. Las dosificaciones se pueden llevar a cabo por separado (física y temporalmente), o los componentes a dosificar se pueden dosificar emulsionados previamente en su totalidad o en parte.

A modo de ejemplo, los alcoholes polivinílicos y los coloides de protección adicionales, empleados en caso dado, se pueden disponer por completo o dosificar parcialmente. Preferentemente se dispone al menos un 25 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 70 % en peso de alcoholes polivinílicos y los eventuales coloides de protección adicionales, referido respectivamente a la cantidad de alcoholes polivinílicos empleada en suma y de coloides de protección adicionales, en caso de estar presentes. Del modo más preferente, los alcoholes polivinílicos y los eventuales coloides de protección presentes se disponen completamente. Los alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada y/o de viscosidad media se disponen preferentemente del modo descrito precisamente.

A modo de ejemplo, los iniciadores se pueden tanto disponer por completo, como también dosificar parcialmente. Preferentemente, los iniciadores se disponen por completo.

Preferentemente, una vez concluida la polimerización se lleva a cabo aún una polimerización adicional. En la polimerización adicional se polimerizan cantidades de monómero residual remanentes. La polimerización adicional se efectúa mediante aplicación de métodos conocidos, en general polimerización adicional iniciada con catalizador redox.

Los compuestos volátiles, como monómero residual o impurezas debidas a componentes iniciadores u otras materias primas, se pueden eliminar también por medio de destilación o rectificación a partir de la dispersión acuosa. En el caso de rectificación se pueden eliminar compuestos volátiles de las dispersiones, en caso dado bajo presión reducida, bajo paso o conducción de gases de arrastre inertes, como aire, nitrógeno o vapor de agua.

Los polivinilésteres obtenibles de este modo en forma de dispersiones acuosas tienen un contenido en producto sólido de un 30 a un 75 % en peso, preferentemente de un 50 a un 60 % en peso.

También son preferentes polivinilésteres en forma de polvos redispersables en agua, en especial en forma de polvos estabilizados con coloides de protección, redispersables en agua. Para la obtención de polivinilésteres en forma de polvos redispersables en agua, las dispersiones acuosas se secan, en caso dado tras adición de coloides de protección como adyuvantes de secado, a modo de ejemplo por medio de secado en lecho turbulento, liofilizado o secado por pulverización. Preferentemente, las dispersiones se secan por pulverización. En este caso, el secado por pulverización se efectúa en instalaciones de secado por pulverización habituales, pudiéndose efectuar la atomización por medio de toberas de una, dos o varias sustancias, o con un disco giratorio. La temperatura de salida se selecciona en general en el intervalo de 45°C a 120°C, preferentemente de 60°C a 90°C, según instalación, T_g de la resina y grado de secado deseado.

Por regla general, el adyuvante de secado se emplea en una cantidad total de un 3 a un 30 % en peso, referido a los componentes polímeros de la dispersión. Es decir, la cantidad total de coloide de protección antes del paso de secado debe ascender al menos a un 3 hasta un 30 % en peso, referido a la fracción de polímero; preferentemente se emplea un 5 a un 20 % en peso, referido a la fracción de polímero.

A modo de ejemplo, son adyuvantes de secado apropiados alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados; polivinilpirrolidonas; polisacáridos en forma hidrosoluble, como almidones (amilosa y amilopectina), celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas, como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina; sulfonatos de lignina; polímeros sintéticos, como ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades comonoméricas carboxifuncionales, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros hidrosolubles; sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftalina-formaldehído, copolímeros de ácido estirenomaleico y viniletermaleico. Son preferentes alcoholes polivinílicos. De modo especialmente preferente no se emplean coloides de protección diferentes a alcoholes polivinílicos como adyuvantes de secado.

En el caso de atomización, frecuentemente se ha mostrado conveniente un contenido de hasta un 1,5 % en peso de agente antiespumante, referido a los copolímeros de acetato de vinilo. Para el aumento de la capacidad de almacenamiento mediante mejora de la estabilidad frente al bloqueo, en especial en el caso de polvos con baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido se puede dotar de un agente antibloques (agente antiaglomerante), preferentemente hasta un 30 % en peso, referido al peso total de componentes poliméricos. Son ejemplos de agentes antibloques carbonato de Ca, o bien Mg, talco, yeso, ácido silícico, caolines, silicatos con tamaños de partícula preferentemente en el intervalo de 10 nm a 10 µm.

La viscosidad de la alimentación a atomizar se ajusta a través del contenido en producto sólido, de modo que generalmente se obtiene un valor de < 500 mPas (viscosidad de Brookfield a 20 rpm y 23°C), preferentemente < 250 mPas. El contenido en producto sólido de la dispersión a atomizar asciende en general a > 35%, preferentemente > 45%.

Para la mejora de las propiedades técnicas de aplicación, en la atomización se pueden añadir otros aditivos. Otros componentes de composiciones pulverulentas en dispersión contenidos en formas de realización preferentes son, a modo de ejemplo, pigmentos, cargas, estabilizadores de espuma, agentes de hidrofobización.

Las dispersiones acuosas, o bien los pegamentos en dispersión según la invención, tienen un contenido en producto sólido preferentemente de un 30 a un 75 % en peso, de modo especialmente preferente de un 50 a un 60 % en peso. En el caso de fracciones remanentes se trata preferentemente de agua. Las cantidades de producto sólido y agua se suman en total para dar un 100 % en peso.

Los pegamentos en dispersión contienen preferentemente al menos un 40 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 50 % en peso, y del modo más preferente un 60 % en peso de polivinilésteres. Los

pegamentos en dispersión contienen preferentemente un máximo de un 99 % en peso, y de modo especialmente preferente un máximo de un 95 % en peso de polivinilésteres. Los datos en % en peso se refieren respectivamente al peso anhidro de los pegamentos en dispersión.

En caso dado, los pegamentos en dispersión contienen aún uno o varios aditivos, a modo de ejemplo plastificantes, como ftalatos, benzoatos o adipatos, agentes filmógenos auxiliares, como triacetina o glicoles, en especial butilglicol, butildiglicol, butildipropilenglicol y butiltripropilenglicol, agentes humectantes, generalmente agentes tensioactivos, espesantes, como poliacrilatos, poliuretanos, éteres de celulosa o alcoholes polivinílicos, antiespumantes, agentes adhesivos u otros aditivos habituales para la formulación de pegamentos. La fracción de estos aditivos puede ascender hasta un 40 % en peso, preferentemente a un 0 hasta un 25 % en peso, de modo más preferente a un 1 hasta un 15 % en peso, de modo especialmente preferente de un 1 hasta un 10 % en peso, y del modo más preferente de un 1 a un 5 % en peso, referido respectivamente al peso anhidro de los pegamentos en dispersión.

La obtención de los pegamentos en dispersión se puede efectuar según los procedimientos de uso común a tal efecto, en general mediante mezclado de los componentes citados anteriormente. El mezclado se puede efectuar en mezcladores convencionales, como por ejemplo mecanismos agitadores o disolvedores. El mezclado se efectúa preferentemente a temperaturas de 5 a 50°C, de modo especialmente preferente a 15 hasta 40°C, y del modo más preferente a 20 hasta 30°C.

Los pegamentos en dispersión según la invención se pueden emplear en los procedimientos de aplicación mecánicos comunes para pegamentos en dispersión, como por ejemplo en procedimientos de aplicación por inyección o laminación. En este caso, los pegamentos en dispersión se aplican sobre sustratos. La aplicación se puede efectuar continuamente, por extensión o por puntos. En este caso, los pegamentos en dispersión según la invención son apropiados para el pegado de diversos sustratos, preferentemente papel, cartón, madera, materiales fibrosos, cartones revestidos, así como para el pegado de materiales celulósicos con materiales sintéticos, como láminas poliméricas, a modo de ejemplo cloruro de polietileno, cloruro de polivinilo, poliamida, láminas de poliéster o poliestireno. Los pegamentos en dispersión se emplean en especial como pegamentos para papel, pegamentos de embalaje, pegamentos de madera y adhesivos para materiales fibrosos tejidos y no tejidos. Los pegamentos en dispersión son especialmente apropiados para el pegado de sustratos celulósicos, en especial papel, cartón o tejido de algodón, respectivamente con láminas de material sintético, o para el pegado de láminas de material sintético entre sí (pegado lámina/lámina).

Los pegamentos en dispersión según la invención son altamente apropiados para la aplicación por medio de procedimientos de aplicación mecánicos. De este modo, se puede evitar en la medida deseada la aparición de precipitados de pegamento indeseables en la tobera de aplicación o la "salpicadura" descontrolada con los pegamentos en dispersión según la invención. Los pegamentos en dispersión muestran propiedades reológicas ventajosas, como una baja dilución de cizallamiento. Con los pegamentos en dispersión según la invención se puede alcanzar también la elevada velocidad de secado requerida en procedimientos mecánicos. Los pegamentos en dispersión también son estables al almacenaje. También era sorprendente que en el procedimiento según la invención se puede prescindir de la adición de emulsionantes a los pegamentos en dispersión, o bien a las dispersiones de polivinilésteres, y a pesar de ello se pueden obtener las propiedades técnicas de aplicación deseadas.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación ulterior de la invención.

Las viscosidades de Höppler indicadas a continuación para alcoholes polivinílicos se determinaron a 20°C en disolución acuosa al 4 % según la norma DIN 53015. Las viscosidades de Brookfield (BF20) de las dispersiones acuosas de polivinilésteres se determinaron a 23°C con un viscosímetro de Brookfield a 20 rpm en el caso del contenido en producto sólido indicado en cada caso.

Ejemplo 1 (Ej. 1):

En un reactor de presión con un volumen de 600 litros se dispusieron los siguientes componentes:

115 kg de agua,

66 kg de una disolución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % y una viscosidad según Höppler de una disolución acuosa al 4 % de 23 mPas (523),

11 kg de una disolución acuosa al 8,5 % de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % y una viscosidad según Höppler de una disolución acuosa al 4 % de 40 mPas (540),

25 kg de una disolución acuosa al 20 % de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % y una viscosidad según Höppler de una disolución acuosa al 4 % de 5 mPas (205),

240 g de ácido fórmico al 98 %,

140 g de disolución de sulfato amónico de hierro (II) (al 10 % en agua).

El reactor de presión se evacuó y a continuación se añadieron 200 kg de acetato de vinilo a la alimentación. Después se calentó el reactor a 50°C, y se cargó con una presión de etileno de 40 bar (correspondientemente a una cantidad de 43 kg de etileno). La polimerización se inició mediante arranque de la dosificación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3 % con una velocidad de 350 g/h y una disolución acuosa de hidroximetanosulfonato de Na al 10 % (Brüggolit) con una velocidad de 480 g/h. La temperatura aumentó de 50°C a 70°C con el comienzo de la polimerización. Se añadió con dosificación acetato de vinilo con una velocidad de 23 kg/h durante 1,5 horas 60 minutos después del comienzo de la polimerización. Una vez concluida la dosificación de acetato de vinilo se continuaron las dosificaciones de disolución de peróxido de hidrógeno y de disolución de hidroximetanosulfonato de Na durante 60 minutos más. El tiempo de polimerización total ascendía a 3,5 horas.

La dispersión de polímero obtenida de este modo se trasladó a continuación a un reactor sin presión. En el reactor sin presión se aplicó una presión de 0,7 mbar. En el reactor sin presión se introdujeron 880 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % y 580 kg de una disolución acuosa de hidroximetanosulfonato de Na al 10 % (Brüggolit), y se polimerizó adicionalmente. El valor de pH se ajustó a 4,5 mediante adición de hidróxido sódico acuoso (al 10 %). Finalmente se filtró la carga con un tamiz con una anchura de malla de 150 µm.

Las propiedades de la dispersión polimérica se indican en la tabla 1.

Ejemplos 2 a 4 (Ej. 2 a 4):

La polimerización se efectúa análogamente al ejemplo 1, empleándose las composiciones de alcohol polivinílico indicadas en la tabla 1.

Las propiedades de las dispersiones poliméricas se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5 (Ej. comp. 5):

En un reactor de presión con un volumen de 600 litros se dispusieron los siguientes componentes:

125 kg de agua,

66 kg de una disolución acuosa al 10 % de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % y una viscosidad según Höppler de una disolución acuosa al 4 % de 23 mPas (523),

25 kg de una disolución acuosa al 20 % de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % y una viscosidad según Höppler de una disolución acuosa al 4 % de 5 mPas (205),

240 g de ácido fórmico al 98 %,

140 g de disolución de sulfato amónico de hierro (II) (al 10 % en agua).

El reactor de presión se evacuó y a continuación se añadieron 200 kg de acetato de vinilo a la alimentación. Después se calentó el reactor a 50°C, y se cargó con una presión de etileno de 40 bar (correspondientemente a una cantidad de 43 kg de etileno). La polimerización se inició mediante arranque de la dosificación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3 % con una velocidad de 350 g/h y una disolución acuosa de hidroximetanosulfonato de Na al 10 % (Brüggolit) con una velocidad de 480 g/h. La temperatura aumentó de 50°C a 70°C con el comienzo de la polimerización. Se añadió con dosificación acetato de vinilo con una velocidad de 23 kg/h durante 1,5 horas 60 minutos después del comienzo de la polimerización. Una vez concluida la dosificación de acetato de vinilo se continuaron las dosificaciones de disolución de peróxido de hidrógeno y de disolución de hidroximetanosulfonato de Na durante 60 minutos más. El tiempo de polimerización total ascendía a 3,5 horas. La dispersión de polímero obtenida de este modo se trasladó a continuación a un reactor sin presión. En el reactor sin presión se aplicó una presión de 0,7 mbar. En el reactor sin presión se introdujeron 880 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % y 580 kg de una disolución acuosa de hidroximetanosulfonato de Na al 10 % (Brüggolit), y se polimerizó adicionalmente. El valor de pH se ajustó a 4,5 mediante adición de hidróxido sódico acuoso (al 10 %). Finalmente se filtró la carga con un tamiz con una anchura de malla de 150 µm.

Las propiedades de la dispersión polimérica se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 6 (Ej. comp. 6):

La polimerización se efectúa análogamente al ejemplo comparativo 5, empleándose las composiciones de alcohol polivinílico indicadas en la tabla 1.

Las propiedades de las dispersiones poliméricas se indican en la tabla 1.

Tabla 1: propiedades de las dispersiones poliméricas:

	Alcohol polivinílico			Contenido sólido [%]	BF20 [mPas]	pH
	205 ^{a)} [% en peso] ^{d)}	523 ^{b)} [% en peso] ^{d)}	540 ^{c)} [% en peso] ^{d)}			
Ej.1	2,1	2,8	0,4	55,1	14880	5,2
Ej.2	2,1	3,0	0,2	54,4	12540	5,0
Ej.3	2,1	2,7	0,3	55,2	11000	4,5
Ej.4	2,7	2,1	0,3	56,1	15000	4,5
Ej. comp.5	2,1	2,8	0	55,4	7200	4,3
Ej. comp.6	2,1	3,1	0	55,1	8760	4,5

a) Alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % en moles y una viscosidad de Höppler de 5 mPas;
b) Alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % en moles y una viscosidad de Höppler de 23 mPas;
c) Alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de un 88 % en moles y una viscosidad de Höppler de 40 mPas;
d) Los datos en % en peso se refieren a la cantidad de acetato de vinilo empleada en total.

5

Procedimiento de aplicación por inyección: determinación de la estructura de alma:

Los pegamentos en dispersión se aplicaron por medio de aplicación por inyección sobre un cilindro de acero refinado giratorio. El cilindro de acero refinado tenía un perímetro de 80 cm y giraba con una velocidad de 120, o bien 140 revoluciones/min (RPM) sobre su propio eje. Los pegamentos en dispersión se aplicaron con un sistema de aplicación HHS con válvulas de tipo GKD4-114-2m y toberas de tipo LVK-4. Las toberas estaban colocadas verticalmente a lo largo de la superficie del cilindro a una distancia de 4 mm.

10

Los pegamentos en dispersión estaban ajustados a una viscosidad de 800 mPas mediante dilución con agua, y se alimentaron a las toberas a través de conductos tubulares flexibles por medio de una bomba de émbolo, bajo aplicación de una presión de 9 bar. La aplicación de los pegamentos en dispersión a través de las toberas sobre el cilindro de acero refinado se efectuó de manera pulsada, abriéndose y cerrándose de nuevo las toberas con ritmo constante. Un ciclo de apertura única y cierre de la tobera se denomina pulso. Se ajustaron 18 pulsos de tobera por giro del cilindro de acero refinado. Los pegamentos en dispersión se rasparon de nuevo del cilindro de acero refinado con una rasqueta de plástico. El test se efectuó en clima normalizado a 23°C y una humedad relativa del aire de un 50 %.

15

120 minutos después del comienzo de la aplicación por inyección se midió el tamaño de la estructura en forma de espiga (estructura de alma) en la tobera. Los resultados del ensayo se indican en la tabla 2.

20

El ensayo se interrumpió y se indicó > 4 mm como valor de medida cuando la estructura en forma de espiga llegaba casi a la superficie del cilindro ya antes del transcurso de 120 min.

Tabla 2: resultado del ensayo:

	Estructura de alma [mm]	
	a 120 rpm	a 140 rpm
Ej.1	2	2,5
Ej.2	3	3,5
Ej.3	2,5	3
Ej.4	1,5	2
Ej. comp.5	> 4	> 4
Ej. comp.6	> 4	> 4

5 En los ejemplos 1 a 4 según la invención, la estructura de alma para todas las velocidades examinadas (120 rpm, 140 rpm) tras el tiempo de aplicación de 120 min ascendía como máximo a 3,5 mm, mientras que los ejemplos comparativos 5 y 6 alcanzaban un tiempo máximo insuficiente de 4 mm ya después de menos de 120 min, de modo que hubo que interrumpir la aplicación por inyección. Por consiguiente, los pegamentos en dispersión según la invención son claramente más ventajosos respecto a su aptitud para la aplicación por inyección frente a los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos en forma de dispersiones acuosas que contienen uno o varios polivinilésteres, y en caso dado uno o varios aditivos por medio de procedimientos de aplicación mecánicos, caracterizado por que los polivinilésteres están estabilizados con al menos dos alcoholes polivinílicos, teniendo al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 36 a 60 mPas, un alcohol polivinílico de viscosidad elevada, y al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 19 a 35 mPas, un alcohol polivinílico de viscosidad media, según determinación de las viscosidades de alcoholes polivinílicos conforme al método de Höppler según la norma DIN 53015, a 20°C, en disolución acuosa al 4 %.
- 2.- Polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua, caracterizados por que los polivinilésteres son obtenibles por medio de polimerización iniciada a través de radicales de monómeros constituidos por
- a) uno o varios vinilésteres,
- en caso dado b1) una o varias olefinas,
- en caso dado b2) uno o varios monómeros con insaturación etilénica seleccionados a partir del grupo constituido por (met)acrilatos, compuestos aromáticos vinílicos, 1,3-dienos y halogenuros de vinilo, y
- en caso dado un 0 a un 10 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de monómeros auxiliares seleccionados a partir del grupo constituido por ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica, nitrilos de ácido carboxílico con insaturación etilénica, mono- y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico, ácidos sulfónicos con insaturación etilénica o sus sales, comonómeros con poliinsaturación etilénica, comonómeros epoxifuncionales, comonómeros siliciofuncionales, acrilato y metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, diacetonaacrilamida, acrilato de acetilacetoxietilo y metacrilato de acetilacetoxietilo, estando estabilizados los polivinilésteres con al menos dos alcoholes polivinílicos,
- teniendo al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 36 a 60 mPas (alcohol polivinílico de viscosidad elevada), y
- al menos un alcohol polivinílico una viscosidad de 19 a 35 mPas (alcohol polivinílico de viscosidad media),
- teniendo todos los alcoholes polivinílicos de viscosidad media un grado de saponificación de $\leq 94\%$ y
- siendo un 1 a un 30 % en peso, referido al peso total de alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada,
- según determinación de las viscosidades de los alcoholes polivinílicos conforme al método de Höppler según la norma DIN 53015, a 20°C, en disolución acuosa al 4 %.
- 3.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos según la reivindicación 1, caracterizado por que la fracción de alcoholes polivinílicos altamente viscosos asciende a un 1 hasta un 30 % en peso, referido al peso total de los alcoholes polivinílicos.
- 4.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos o polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua según la reivindicación 1 a 3, caracterizado por que la fracción de alcoholes polivinílicos de viscosidad media asciende a un 30 hasta un 99 % en peso, referido al peso total de alcoholes polivinílicos.
- 5.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos o polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua según la reivindicación 1 a 4, caracterizado por que la cantidad total de alcoholes polivinílicos de viscosidad elevada y alcoholes polivinílicos de viscosidad media asciende a un 0,6 hasta un 6 % en peso, referido al peso anhidro de polivinilésteres.
- 6.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos o polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua según la reivindicación 1 a 5, caracterizado por que los polivinilésteres están estabilizados con al menos un alcohol polivinílico de viscosidad elevada, al menos un alcohol polivinílico de viscosidad media, y al menos un alcohol polivinílico de baja viscosidad, teniendo los alcoholes polivinílicos de baja viscosidad de 1 a 18 mPas, determinada según el método de Höppler conforme a la norma DIN 53015, a 20°C, en disolución acuosa al 4 %.

- 7.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos o polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua según la reivindicación 6, caracterizado por que la fracción de alcoholes polivinílicos de baja viscosidad asciende a un 0 hasta un 60 % en peso, referido al peso total de alcoholes polivinílicos.
- 5 8.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos o polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua según la reivindicación 1 a 7, caracterizado por que los pegamentos en dispersión y los polivinilésteres en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua no contienen emulsionante.
- 9.- Procedimiento para la aplicación de pegamentos según la reivindicación 1 a 8, caracterizado por que los pegamentos en dispersión se emplean en procedimientos de aplicación por inyección o laminación.