(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 18 962 T2** 2004.09.02

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 928 798 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 18 962.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 120 859.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **03.11.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.07.1999**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.09.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 210/02**
C08F 218/08, C09J 131/04, C09J 123/08

(30) Unionspriorität:
991355 **16.12.1997** **US**

(73) Patentinhaber:
National Starch and Chemical Investment Holding Corp., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Meissner, Bolte & Partner, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL

(72) Erfinder:
Kukkala, Pravin, Louisville, US

(54) Bezeichnung: **Ethylen-Vinylacetatemulsion mit hohem Feststoffgehalt**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Wässrige Dispersionen, die Vinylesterpolymere enthalten, sind gut bekannt und sind speziell in der Klebstoffindustrie einsetzbar. Für solche Verwendungen ist es üblich, das Monomer in einem wässrigen Medium zu polymerisieren, das Polymerisationsinitiatoren und wasserlösliche Kolloide enthält. Das am gängigsten verwendete Kolloid ist Polyvinylalkohol, der zu einem Grad von etwa 88% hydrolysiert wurde, d. h. der etwa 12% Vinylacetat enthält. Das resultierende Emulsionspolymer wird dann entweder mit vollständig oder partiell hydrolysiertem Polyvinylalkohol unter Erhalt von Klebstoffzusammensetzungen mit variierenden Eigenschaften formuliert.

[0002] In den letzten Jahren ist ein steigender Bedarf für Emulsionen mit höheren Feststoffgehalten, die kürzere Abbindzeiten liefern, zur Verwendung in einer Produktionsanlage mit hoher Geschwindigkeit aufgetreten. Diese Klebstoffbasen mit hohem Feststoffgehalt finden auch Verwendung als Ersatz für herkömmliches Heißschmelzmaterial (100% Feststoffe), das erhöhte Temperaturen mit daraus folgenden Ausgaben für die beträchtliche Energie verlangt. Zusätzlich zu dem Bedarf an Emulsionen mit hohem Feststoffgehalt für solche Anwendungen ist es auch essentiell, dass die Emulsion ein ausreichend niedrige Viskosität beibehält, so dass sie unter Verwendung einer herkömmlichen Gerätschaft aufgetragen werden kann. Typischerweise liegen wünschenswerte Beschichtungsviskositäten im Bereich von 800 bis 5000 cPs bei 25°C.

[0003] Es wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung von Emulsionen auf Vinylacetatbasis mit Feststoffgehalten von etwa 60% bis 65% beschrieben. Diese Verfahren werden z. B. in den US-Patenten Nrn. 4,921,898, 5,070,134, 5,629,370 und in EP 389 893 beschrieben.

[0004] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Homo- und Copolymeremulsionen auf Vinylacetatbasis mit hohen Feststoffgehalten, d. h. über 65% und vorzugsweise über 70% Feststoffe, während relativ niedrige Beschichtungsviskositäten bei 25°C im Bereich von 800 bis 5000 cPs aufrechterhalten werden.

[0005] Wir haben nun festgestellt, dass Emulsionspolymere auf der Basis von Ethylen-Vinylester und insbesondere Emulsionspolymere mit hohem Feststoffgehalt in Gegenwart eines spezifischen Stabilisierungssystems hergestellt werden können, welches im wesentlichen aus 2 bis 8% Polyvinylalkohol und 0,25 bis 4% (aktive Bestandteile) (%, bezogen auf 100 Vinylacetat) einer oberflächenaktiven Verbindung besteht, welche die Reaktionsprodukte aus 50 bis 70 mol Ethylenoxid, addiert an geradkettige oder verzweigtkettige Alkanole oder Alkylphenole, die 6 bis 22 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten, umfasst, und einen HLB-Wert von 18,0 oder höher hat. Die resultierenden Emulsionspolymere können mit hohen Feststoffleveln von bis zu 65% oder darüber hergestellt werden, während Beschichtungsviskositäten in Bereichen von kleiner als etwa 4000 cPs bei 25°C aufrechterhalten werden.

[0006] Das hier beschriebene spezifische Stabilisierungssystem kann bei der Herstellung von beliebigen Emulsionsbindemitteln auf Vinylester-Ethylen-Basis eingesetzt werden. Während Vinylacetat der am einfachsten verfügbare Vinylester ist, der verwendet wird, können auch andere C_1-C_{13}-Ester in Mengen von 70 bis 95 Gew.-% des Copolymers verwendet werden. Die Ethylenkomponente liegt im allgemeinen in Leveln von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, vor.

[0007] Fakultativ können funktionelle Co-Monomere, z. B. Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Allylglycidylether, Divinylbenzol und Diallylphthalat in Konzentrationen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% verwendet werden.

[0008] Es kann auch wünschenswert sein, in das Emulsionscopolymer 0,5 bis 5% einer Carboxyl- oder Amid-Funktionalität einzuarbeiten. Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure oder Halbestersäuren umfassen die ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, Methacrylsäure, Tiglinsäure, usw.; die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Hydromuconsäure, Allylmolonsäure, usw., wie auch die Halbester dieser Dicarbonsäuren, z. B. Mono(2-ethylhexyl)maleat, Monoethylmaleat, Monobutylmaleat, usw.

[0009] Nützliche Amide sind die Amide von a,b-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und Diacetonacrylamid; N-Alkylolamide von a,b-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid; N-Alkoxyalkylamine von a,b-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. N-Methoxymethylacrylamid und N-Butoxy-methylmethacrylamid.

[0010] Alternativ kann das Stabilisierungssystem verwendet werden, um Vinylester-Ethylen-Acrylat-Terpolymere herzustellen; in diesem Fall können Alkylacrylate, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten, in Mengen von etwa 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-%, verwendet werden. Geeignete Acrylate umfassen Butyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl- und Octylacrylate wie auch die entsprechenden Methacrylate und Gemische davon.

[0011] Die Emulsion wird unter Verwendung von herkömmlichen Chargen- oder Halbchargen-Emulsionspolymerisationsverfahren in einem wässrigen Medium unter Verwendung eines radikalischen Katalysators und eines oberflächenaktiven Mittels polymerisiert, wobei der pH des wässrigen Systems durch einen geeigneten Puffer, wenn notwendig, aufrechterhalten wird, und Drücke von 10 bis 130 Atmosphären angewendet werden, wie es z. B. in den US-Patenten Nrn. 3,708,388; 3,404,112 und 3,716,504 gelehrt wird. Der Ethylengehalt des Poly-

mers hängt vom Ethylengehalt des wässrigen Polymerisationsmediums ab. Faktoren, die den Ethylengehalt des Polymerisationsmediums kontrollieren, umfassen den Partialdruck von Ethylen in der Dampfphase über dem Medium und die Temperatur, bei der die Polymerisation durchgeführt wird. Typischerweise sind Temperaturen von 120° bis 175°F und Ethylenpartialdrücke von 50 bis 1500, vorzugsweise von 240 bis 1000 psig, ausreichend, um 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% Ethylen in das Polymer einzubauen. Vorzugsweise wird der Ethylenpartialdruck während des Polymerisationszeitraums aufrechterhalten, so dass dieses Monomer kontinuierlich bei konstanter Rate zugeführt wird.

[0012] Bei der Herstellung der Emulsionen ist Polyvinylalkohol (d. h. partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat) als Schutzkolloid bevorzugt und wird in Mengen von 2 bis 8%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.-%, verwendet. Im allgemeinen wird der Hydrolysegrad von 50 bis 98%, vorzugsweise von 80 bis 98% der Acetatgruppen variieren. Der Polyvinylalkohol sollte bei 20°C auch eine Viskosität von etwa 2 bis 45 cPs, vorzugsweise 3 bis 30 cPs, für eine 4 gew.-%ige wässrige Lösung, wie sie nach dem Höppler-Kugelfallverfahren bestimmt wird, aufweisen. Beispiele für die Polyvinylalkoholkomponente umfassen AIRVOL A203, ein Polyvinylacetat mit niedrigem Molekulargewicht, das zu 87 bis 89% hydrolysiert ist, und AIRVOL A205, ein Polyvinylacetat mit mittlerem Molekulargewicht, das zu 87 bis 89% hydrolysiert ist; diese Produkte sind von Air Products Corporation auf dem Markt. Gemische verschiedener Alkohole können ebenfalls verwendet werden, um so die Teilchengrößenverteilung der Impfemulsion (seed emulsion) besser zu kontrollieren. Die Molekulargewichte und folglich die Viskositätsgrade der verschiedenen Polyvinylalkohole, die in der Mischung verwendet werden, sind nicht besonders kritisch und können eingesetzt werden, um die Endemulsionsviskosität zu kontrollieren. Allerdings wurde beobachtet, dass bevorzugtere Resultate durch die Verwendung einer wesentlichen Portion des Polyvinylalkohols mit niedrigem Molekulargewicht, der zu 88% hydrolysiert ist (Qualität niedriger Viskosität), erhalten werden. Mit niedrigem Molekulargewicht ist gemeint, dass der Polyvinylalkohol einen Polymerisationsgrad hat, der von 100 bis 800; vorzugsweise von 200 bis 600 und am vorteilhaftesten von 450 bis 600, reicht. Außerdem kann es auch wünschenswert sein, in das Stabilisierungssystem eine Portion, d. h. 0,25 bis 3% eines Polyvinylalkohols einer Qualität mit noch niedrigerem Molekulargewicht, einzuarbeiten, beispielsweise wie er von Air Products unter der Handelsbezeichnung AIRVOL 203 erhältlich ist. Wie oben angegeben wurde, wird der Gesamtlevel des verwendeten Schutzkolloids im allgemeinen im Bereich von etwa 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Vinylacetats, liegen.

[0013] Es ist auch notwendig, zusätzlich zu dem Polyvinylalkohol ein nichtionisches Emulgiermittel oder eine nichtionische oberflächenaktive Verbindung zu verwenden, die Additionsprodukte von 50 bis 70 mol Ethylenoxid addiert an geradkettige oder verzweigtkettige Alkanole oder Alkylphenole, die 6 bis 22 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten, umfasst und die einen HLB-Wert von 18,0 oder größer hat. Es können auch Mischungen dieser Alkanole und Alkylphenole hier verwendet werden. Am bevorzugtesten sind die Alkylphenole, die 8 und 9 Kohlenstoffatome enthalten, wie auch Gemische davon. Diese Emulgiermittel werden in Mengen von 0,25 Gew.-% bis 4 Gew.-% (aktive Verbindungen), bezogen auf das Vinylacetat, verwendet.

[0014] Zusätzlich zu dem spezifischen oben beschriebenen ethoxylierten oberflächenaktiven Mittel können in der Polymerisation auch geringere Mengen (d. h. 0,1–1 Gew.-%) zusätzlicher nichtionischer oberflächenaktiver Mittel, wie z. B. Polyethylenglykolester, z. B. Monolaurat, wie auch die Copolymeren von Propylenoxid mit Ethylenoxiden und Gemische davon vorliegen.

[0015] Die Polymerisation wird typischerweise durch einen radikalischen Initiator wie z. B. wasserlösliche Persäure oder ein Salz davon, z. B. Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Perschwefelsäure oder Ammonium- und Alkalimetallsalze davon, z. B. Ammoniumpersulfat, Natriumperacetat, Lithiumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, usw., initiiert. Alternativ können auch organische Peroxide, z. B. Benzoylperoxid, p-Butylhydroperoxid, usw., verwendet werden. Eine geeignete Konzentration des Initiators ist 0,05 bis 5,0 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%.

[0016] Der radikalische Initiator kann allein verwendet werden und thermisch zersetzt werden, um die Radikale initiierende Spezies freizusetzen, oder kann in Kombination mit einem geeigneten Reduktionsmittel in einem Redoxpaar verwendet werden. Das Reduktionsmittel ist typischerweise eine oxidierbare Schwefelverbindung, z. B. ein Alkalimetallmetabisulfit und -pyrosulfit, wie Natriummetabisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Kaliummetabisulfit, Natriumpyrosulfit, oder ein anderes Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, usw. Die Menge an Reduktionsmittel, die während der Copolymerisation verwendet werden kann, variiert im allgemeinen von etwa 0,1 bis 3 Gew.-% der Menge des Polymers. Im Fall von Polymeren, die funktionelle Co-Monomere enthalten, werden die Co-Monomere allmählich wie der Initiator, entweder in wässriger Lösung oder, wenn sie nicht wasserlöslich sind, in einer geringen Menge Vinylacetat gelöst, zugesetzt.

[0017] Die Polymerisation wird bei einem pH zwischen 2 und 7, vorzugsweise zwischen 3 und 5, durchgeführt. Um den pH-Bereich aufrecht zu halten, kann es nützlich sein, in Gegenwart üblicher Puffersysteme, z. B. in Gegenwart von Alkalimetallacetaten, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallphosphaten, zu arbeiten. Polymerisationsregulatoren wie Mercaptane, Aldehyde, Chloroform, Methylenchlorid und Tri-

chlorethylen können in einigen Fällen auch zugesetzt werden.

[0018] Das Schutzkolloid und das Emulgiermittel-Stabilisierungssystem können in ihrer Gesamtheit der Anfangsbeschickung der Polymerisationszone zugesetzt werden oder eine Portion des Emulators, z. B. 25 bis 90% davon, können kontinuierlich oder intermittierend während der Polymerisation zugesetzt werden.

[0019] Die Polymerisationsreaktion wird im allgemeinen fortgesetzt, bis der Rest- Monomergehalt unter etwa 1% liegt. Man läßt das fertige Reaktionsprodukt dann auf etwa Raumtemperatur abkühlen, während es von der Atmosphäre abgeschlossen ist. Es wird dann von Ethylengas befreit und mit einem zusätzlichen Redoxpaar endbehandelt, um die gewünschten niedrigen Restvinylesterlevel zu erreichen.

[0020] Die Emulsionen werden bei relativ hohen Feststoffgehalten, z. B. zwischen 35 bis über etwa 65% produziert und können, wenn dies gewünscht wird, zur Verwendung mit Wasser verdünnt werden.

[0021] In den folgenden Beispielen sind alle Teile Gewichtsteile und alle Temperaturen sind, wenn nichts anderes angegeben ist, in Grad Celsius.

BEISPIEL 1

[0022] Dieses Beispiel erläutert das Halbchargen-Polymerisationsverfahren, das bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Klebstofflatices mit hohem Feststoffgehalt eingesetzt wird.

[0023] In einen 10 l-Autoklaven wurden 120 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol mit niedriger Viskosität, der zu 88% hydrolysiert war (Airvol 205), 180 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol ultraniedriger Viskosität, der zu 88% hydrolysiert war (Airvol 203), 200 g (einer 10 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol mit niedriger Viskosität, der zu 98% hydrolysiert war (Airvol 107), 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) Triton X 705 von Union Carbide (ein C_8-Alkylarylpolyethylenoxid, das 70 mol Ethylenoxid enthält), 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) T-DETN-707 von Harcros Chemicals Corp. (ein C_9-Alkylarylpolyethylenoxid, das 50 mol Ethylenoxid enthält), 8,5 g (einer 1 gew.-%igen Lösung in Wasser) Eisen(II)-sulfat-Lösung, 2 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 0,7 g Natriumbicarbonat und 1425 g Wasser gefüllt. Bei Bedarf wurde der pH mit verdünnter Phosphorsäure auf 5,0 eingestellt.

[0024] Nach Spülen mit Stickstoff wurden 4000 g Vinylacetat in den Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen bis 600 psi unter Druck gesetzt und bei 50°C für 15 min äquilibriert. Dann wurde die Polymerisation initiiert, indem eine Lösung von 15 g tertiär-Butylhydroperoxid (t-BHP) in 275 g Wasser und 10 g Ascorbinsäure in 275 g Wasser über 3,5 h zugesetzt wurde.

[0025] Beim Erhalt einer exothermen Reaktion mit zwei Grad ließ man die Reaktionstemperatur über 1 h auf 80°C ansteigen und sie wurde mittels externen Kühlens oder Heizens während der Polymerisation bei dieser Temperatur gehalten. Am Ende der langsamen Initiatorzugaben wurde das Produkt in einen evakuierten Behälter (30 l) gegeben, um restliches Ethylen aus dem System zu entfernen. 20 g der Oxidationsmittellösung (t-Butylhydroperoxid-Lösung) wurden zugegeben, worauf der Zusatz von 20 g der Reduktionsmittellösung (Ascorbinsäure-Lösung) folgte.

[0026] Im obigen Beispiel produzierte das Verfahren einen Latex mit 67,2% Feststoffen, einer Viskosität von 1200 cPs, einem pH von 4,1 und einer T_g von 0,3°C.

BEISPIEL 2

[0027] Ein 10 l Autoklav wurde mit 160 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol niedriger Viskosität, der zu 88% hydrolysiert war (Airvol 205), 240 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol ultraniedriger Viskosität (Airvol 203), 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) Triton X 705-Alkylarylpolyethylenoxid, das 70 mol Ethylenoxid enthielt, 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) T-DETN-707-Alkylarylpolyethylenoxid, das 50 mol Ethylenoxid enthielt, 8,5 g (einer 1 gew.-%igen Lösung in Wasser) Eisen(II)-sulfat-Lösung, 2 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 0,7 g Natriumbicarbonat und 1425 g Wasser beschickt. Der pH kann bei Bedarf mit verdünnter Phosphorsäure auf 5,0 eingestellt werden.

[0028] Nach Spülen mit Stickstoff wurden 4000 g Vinylacetat in den Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen bis 600 psi unter Druck gesetzt und bei 50°C für 15 min äquilibriert. Die Polymerisation wurde dann initiiert, indem eine Lösung von 15 g tertiär-Butylhydroperoxid (t-BHP) in 275 g Wasser und 10 g Ascorbinsäure in 275 g Wasser über 3,5 h hinein dosiert wurde.

[0029] Nach Erhalt einer exothermen Reaktion von 2° ließ man die Reaktionstemperatur auf 80°C über 1 h ansteigen und während der Polymerisation wurde diese Temperatur mittels externer Kühlung oder Heizung aufrechterhalten. Am Ende der langsamen Initiatorzugabe wurde das Produkt in einen evakuierten Behälter (30 l) transferiert, um restliches Ethylen aus dem System zu entfernen. 20 g der Oxidationsmittelösung (t-Butylhydroperoxid-Lösung) wurden langsam zugesetzt, worauf Zusatz von 20 g der Reduktionsmittelösung (Ascorbinsäure-Lösung) folgte.

[0030] Im obigen Beispiel produzierte das Verfahren einen Latex mit 68,5% Feststoffen, einer Viskosität von 1120 cPs, @ 65,4% Feststoffen, einem pH von 4,2 und einer T_g von –1,1°C.

BEISPIEL 3

[0031] Dieses Beispiel erläutert das Halbchar-

gen-Polymerisationsverfahren, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klebstofflatizes mit hohem Feststoffgehalt verwendet wird.

[0032] In einen 10 l-Autoklaven wurden 160 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol mit niedriger Viskosität, der zu 88% hydrolysiert war (Airvol 205), 240 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol mit ultraniedriger Viskosität, der zu 88% hydrolysiert war (Airvol 203), 200 g (einer 10 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol mit niedriger Viskosität, der zu 98% hydrolysiert war (Airvol 107), 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) Triton X 705-Alkylarylpolyethylenoxid, das 70 mol Ethylenoxid enthielt, 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) T-DETN-707-Alkylarylpolyethylenoxid, das 50 mol Ethylenoxid enthielt, 8,5 g (einer 1 gew.-%igen Lösung in Wasser) Eisen(II)-sulfat-Lösung, 2 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 0,7 g Natrium-bicarbonat und 1425 g Wasser gefüllt. Der pH kann bei Bedarf mit verdünnter Phosphorsäure auf 5,0 eingestellt werden.

[0033] Nach Spülen mit Stickstoff wurden 4000 g Vinylacetat in den Reaktor eingefüllt. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen bis 600 psi unter Druck gesetzt und für 15 min bei 50°C äquilibriert. Dann wurde die Polymerisation initiiert, indem eine Lösung von 15 g tertiär-Butylhydroperoxid (t-BHP) in 275 g Wasser und 10 g Ascorbinsäure in 275 g Wasser über 3,5 h hinein dosiert wurde.

[0034] Bei Erhalt einer exothermen Reaktion von 2° ließ man die Reaktionstemperatur dann über 1 h auf 80°C ansteigen und während der Polymerisation wurde mittels externen Kühlens oder Erhitzens bei dieser Temperatur gehalten. Am Ende der langsamen Initiatorzugaben wurde das Produkt in einen evakuierten Behälter (30 l) transferiert, um restliches Ethylen aus dem System zu entfernen. 20 g der Oxidationsmittel-Lösung (t-Butylhydroperoxid-Lösung) wurden zugesetzt, worauf sich der Zusatz von 20 g der Reduktionsmittel-Lösung (Ascorbinsäure-Lösung) anschloss.

[0035] Im obigen Beispiel produzierte das Verfahren einen Latex mit 66% Feststoffen, einer Viskosität von 3270 cPs, einem pH von 3,9, einem Grobstaub von 0,007% und einer T_g von –3,6°C.

BEISPIEL 4

[0036] Dieses Beispiel erläutert den Effekt der Einarbeitung von Gemischen oberflächenaktiver Mittel aus Polyethylenglykolestern zusammen mit den ethoxylierten Alkylphenoladdukten in Beispiel 3. In einen 10 l Autoklaven wurden 120 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol niedriger Viskosität, der zu 88% hydrolysiert war (Airvol 205), 180 g (einer 25 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol ultraniedriger Viskosität, der zu 88% hydrolysiert war (Airvol 203), 200 g (einer 10 gew.-%igen Lösung in Wasser) Polyvinylalkohol niedriger Viskosität, der zu 98% hydrolysiert war (Airvol 107), 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) Triton X 705-Alkylarylpolyethylenoxid, das 70 mol Ethylenoxid enthielt, 57 g (einer 70 gew.-%igen Lösung in Wasser) T-DETN-707-Alkylarylpolyethylenoxid, das 50 mol Ethylenoxid enthielt, 20 g Polyethylenglykol 600-monolaurat (Stephans Kessco PEG 600 Monolaurate), 8,5 g (einer 1 gew.-%igen Lösung in Wasser) Eisen(II)-sulfat-Lösung, 2 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 0,7 g Natriumbicarbonat und 1425 g Wasser gefüllt. Der pH kann bei Bedarf mit verdünnter Phosphorsäure auf 5,0 eingestellt werden.

[0037] Nach Spülen mit Stickstoff wurden 4000 g Vinylacetat in den Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen bis 600 psi unter Druck gesetzt und für 15 min bei 50°C äquilibriert. Die Polymerisation wurde dann initiiert, indem eine Lösung von 15 g tertiär-Butylhydroperoxid (t-BHP) in 275 g Wasser und 10 g Ascorbinsäure in 275 g Wasser über 3,5 h hinein dosiert wurde.

[0038] Beim Erhalt einer exothermen Reaktion mit 2° ließ man die Reaktionstemperatur über 1 h auf 80°C ansteigen und während der Polymerisation wurde mittels externer Kühlung oder externem Erhitzen bei dieser Temperatur gehalten. Am Ende _ der langsamen Initiatorzugaben wurde das Produkt in einen evakuierten Behälter (30 l) transferiert, um restliches Ethylen aus dem System zu entfernen. 20 g der Oxidationsmittelösung (t-Butylhydroperoxid-Lösung) wurden zugesetzt, worauf der Zusatz von 20 g der Reduktionsmittel-Lösung (Ascorbinsäure-Lösung) folgte.

[0039] Im obigen Beispiel produzierte das Verfahren einen Latex mit 67,9% Feststoffen, einer Viskosität von 1670 cPs, einem pH von 4,25, einem Grobstaub von 0,002%. Im Vergleich zu Beispiel 3 reduziert ein Einbau der Polyethylenglykolester die Viskosität bei höheren Feststoffgehalten weiter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von wässrigen Ethylen-Vinylacetat-Emulsionen, wobei die Polymerisation in Gegenwart eines Stabilisierungssystems, das Polyvinylalkohol und ein oberflächenaktives Mittel umfasst, durchgeführt wird, mit einer Verbesserung, die umfasst: Verwendung eines Stabilisierungssystem, das im wesentlichen aus 2–8% Polyvinylalkohol und 0,25 bis 4% mindestens einer oberflächenaktiven Verbindung besteht, welche die Additionsprodukte aus 50 bis 70 mol Ethylenoxid, addiert an geradkettige oder verzweigtkettige Alkanole oder Alkylphenole, die 6 bis 22 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten, umfasst und einen HLB-Wert von 18,0 oder höher hat, wobei die Mengen auf das gesamte Vinylacetat bezogen sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei außerdem 0,05 bis 0,5 Gew.-% eines funktionellen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Triallylnanurat, Triallylisonanurat, Diallylmaleat, Diallylfu-

marat, Allylglycidylether, Divinylbenzol und Diallylphthalat, vorliegen oder wobei außerdem 0,05 bis 5% eines Monomeren, das Carboxyl- oder Amid-Funktionalität enthält, vorliegen oder wobei zusätzlich 15 bis 60 Gew.-% eines Alkylacrylats, das 2 bis 8 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthält, vorliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Hydrolysegrad des Polyvinylalkohols innerhalb des Bereichs von 80 bis 98% der Acetatgruppen liegt und wobei der Polyvinylalkohol eine Viskosität bei 20°C von 2 bis 45 cPs hat.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Teil des Polyvinylalkohols zu 88 % hydrolysierten Polyvinylalkohol mit niedrigem Molekulargewicht umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das oberflächenaktive Mittel 8 oder 9 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei auch 0,1 bis 1 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, das einen Polyethylenglykolester umfasst, vorhanden sind.

7. Ethylen-Vinylacetat-Emulsion, die durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt wird.

8. Klebstoffzusammensetzung, die die Ethylen-Vinylacetat-Emulsion nach Anspruch 7 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen