



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 226 364**

⑤① Int. Cl.7: **C08F 2/24**
D21H 17/37

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99913147 .7**

⑧⑥ Fecha de presentación: **06.02.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1056783**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2000**

⑤④ Título: **Dispersiones polímeras finamente divididas para el encolado del papel.**

③⑩ Prioridad: **18.02.1998 DE 198 06 745**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2005

⑦③ Titular/es: **Bayer Chemicals AG.**
51368 Leverkusen, DE

⑦② Inventor/es: **König, Joachim;**
Wenz, Eckhard;
Sackmann, Günter;
Roick, Thomas;
Thiele, Bernd;
Kinkel, Gabriele;
Kijlstra, Johan y
Hauschel, Bernd

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 226 364 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).

ES 2 226 364 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersiones polímeras finamente divididas para el encolado del papel.

5 El objeto de la invención son dispersiones polímeras acuosas, finamente divididas, a base de copolímeros de estireno/ésteres del ácido (met)acrílico, procedimientos para su obtención y su empleo como agentes encolantes para papel, cartón y cartulina.

10 Las dispersiones polímeras según la invención son especialmente adecuadas como agentes encolantes para la fabricación de papeles gráficos, que son empleados para los procedimientos modernos de impresión, puesto que generan un buen cuadro de impresión en el caso de la impresión con tinta así como también presentan una buena adhesión del tóner, como la que se exige por ejemplo cuando se utilizan impresoras láser o aparatos copiadores.

15 Se conocen agentes encolantes para papel a base de estireno/dispersiones de acrilatos.

20 De éste modo la solicitud de patente japonesa JP 58/115196 describe dispersiones acuosas a base de copolímeros de estireno/acrilatos, injertados sobre compuestos polihidroxílicos de elevado peso molecular, solubles en agua, entre otros almidones; como fijadores del papel con efecto encolante. Éstos copolímeros de injerto se obtienen mediante la polimerización de estireno y de un acrilato, tal como por ejemplo acrilato de n-butilo, en presencia de una solución acuosa de almidones, con formación de una dispersión acuosa. El almidón se emplea en el procedimiento descrito en forma de elevado peso molecular y no se degrada adicionalmente como paso previo a la polimerización. Los iniciadores empleados, tales como peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio o dihidrocloruro de 2,2'-azobis (2-amidinopropano), tienen, además, una actividad de injerto insatisfactoria, de manera que únicamente se obtienen 25 dispersiones divididas de una manera grosera con bajo rendimiento de injerto, que ciertamente pueden emplearse para aumentar la resistencia, pero, sin embargo, su efecto encolante es insatisfactorio. Especialmente disminuye el efecto encolante de éstos productos sobre papeles que hayan sido preencolados con alquildicetenos (AKD) o con anhídrido de los ácidos alquenilsuccínicos (ASA) en la masa, como los que se utilizan, usualmente, para la fabricación de papeles gráficos, así como en el caso de tintas ácidas, como las que se utilizan por ejemplo en el ensayo de Hercules Sizing para verificar el efecto encolante.

30 En las solicitudes de patente europeas EP-A 257 412 y EP-A 276 770 se reivindican copolímeros de injerto de acrilonitrilo y de ésteres del ácido acrílico sobre almidones, que se utilizan, igualmente, en forma de dispersiones acuosas, finamente divididas, para el encolado del papel.

35 Además, se conocen dispersiones de agentes encolantes finamente divididas que se obtienen mediante polimerización en emulsión de monómeros tales como por ejemplo acrilonitrilo, acrilato de butilo o estireno, en presencia de emulsionantes aniónicos, polímeros, que contengan grupos sulfónicos (véanse por ejemplo las publicaciones EP-A 331 066 y EP-A 400 410).

40 Éstas dispersiones, conocidas por el estado de la técnica, muestran propiedades excelentes de aplicación industrial especialmente sobre papeles neutros y que contengan creta. Desde luego tienen una baja estabilidad frente a los cationes divalentes y trivalentes tales como por ejemplo Ca^{2+} o Al^{3+} . Esto puede conducir, bajo condiciones prácticas desfavorables, a precipitaciones en la prensa encoladora y, de éste modo, a un empeoramiento de su efecto encolante.

45 Se han encontrado ahora dispersiones polímeras finamente divididas de copolímeros de injerto de almidones a base de estireno/ésteres del ácido (met)acrílico con propiedades de aplicación industrial mejoradas.

50 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas, finamente divididas, con un tamaño de las partículas por debajo de 100 nm, que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión, iniciada por medio de radicales, de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidones, caracterizadas porque se emplean

como monómeros etilénicamente insaturados

- 55 (a) desde un 30 hasta un 60% en peso al menos de un estireno, en caso dado substituido,
- (b) desde un 60 hasta un 30% en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 60 (c) desde 0 hasta un 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados, como almidones (d) desde un 10 hasta un 40% en peso de almidones degradados con un peso molecular medio $M_n = 500$ hasta 10.000, dando el 100% la suma de (a) + (b) + (c) + (d), y refiriéndose al contenido total en materia sólida de la dispersión,

65 y a modo de iniciador por medio de radicales para la polimerización en emulsión, iniciada por medio de radicales, un sistema Redox soluble en agua, con actividad injertante.

Son preferentes las dispersiones polímeras acuosas, según la invención, caracterizadas porque presentan un contenido en materia sólida desde un 10 hasta un 40%.

ES 2 226 364 T3

Como monómeros del grupo (a) son adecuados estireno así como estirenos sustituidos tales como α -metilestireno o viniltolueno o mezclas de los mismos.

5 Como monómeros del grupo (b) entran en consideración acrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o sus mezclas, tales como por ejemplo acrilato de n-butilo, de isobutilo, de terc.-butilo o de 2-butilo así como los metacrilatos de butilo correspondientes, además acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo o metacrilato de propilo. Es preferente una mezcla constituida por al menos dos acrilatos de butilo isómeros, pudiendo ser la proporción de la mezcla desde 10:90 hasta 90:10. Son especialmente preferentes mezclas constituidas por acrilato de n-butilo y acrilato de terc.-butilo
10 así como mezclas constituidas por acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo.

Como monómeros del grupo (c) entran en consideración además monómeros etilénicamente insaturados tales como acrilato de etilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo así como otros ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes, que presenten más de cuatro átomos de carbono, además acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, acetato de vinilo o incluso comonómeros aniónicos tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido estirenosulfónico. A modo de monómeros especialmente preferentes del grupo (c) son el ácido acrílico y el ácido estirenosulfónico.

Los % en peso de los componentes (a) hasta (d) se refieren al contenido total en materia sólida de la dispersión, es decir a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (a) hasta (d).

Como almidones entran en consideración almidones nativos tales como almidón de patata, de trigo, de maíz, de arroz o de tapioca, siendo preferente el almidón de patata. Preferentemente se emplearán tipos de almidones con un elevado contenido en amilopectina con un valor del 80% y por encima del mismo. Es especialmente preferente el almidón de patata con un contenido en amilopectina > 95%.

Del mismo modo pueden emplearse almidones químicamente modificados tales como hidroxietil- o hidroxipropilalmidones o incluso almidones, que contengan grupos aniónicos tales como por ejemplo fosfatoalmidones, o también almidones catiónicos, que contengan grupos de amonio cuaternario, siendo el grado de sustitución DS = 0,01-0,2. El grado de sustitución DS indica en éste caso el número de grupos catiónicos, que está contenido en promedio por unidad de glucosa en el almidón. Son especialmente preferentes almidones anfóteros, que contienen tanto grupos de amonio cuaternario como también grupos aniónicos tales como grupos carboxilato y/o grupos fosfato y que también pueden estar químicamente modificados, por ejemplo hidroxialquilados o alquilesterificados.

Los almidones (d), a ser empleados según la invención, se obtienen cuando los tipos de almidones citados se someten a una degradación por oxidación, térmica, ácida o enzimática. Es preferente una degradación por oxidación de los almidones. Para la degradación son adecuados agentes oxidantes tales como hipoclorito, peroxodisulfato o peróxido de hidrógeno o incluso una combinación de los mismos, que se hayan combinado entre sí previamente, para establecer el peso molecular deseado de los almidones. Es especialmente preferente una degradación de los almidones, con hipoclorito, como la que se lleva a cabo, usualmente, para mejorar las propiedades de disolución de los almidones, y una degradación adicional por ejemplo con peróxido de hidrógeno, que puede llevarse a cabo por ejemplo poco antes de la copolimerización por injerto subsiguiente. En éste caso se empleará peróxido de hidrógeno (calculado como al 100%) en concentraciones desde un 0,3 hasta un 5,0% en peso, referido a los almidones empleados. La cantidad de peróxido de hidrógeno depende del peso molecular hasta el que deba degradarse el almidón.

Los almidones (d), degradados de éste modo, presentan un peso molecular medio M_n desde 500 hasta 10.000, con lo que, por un lado, se garantiza una buena dispersión de los polímeros en emulsión y, por otro lado, se impide una reticulación prematura y una precipitación de las cargas para la polimerización. El peso molecular medio de los almidones degradados puede determinarse fácilmente por medio de los procedimientos de análisis mediante cromatografía de gel tras calibración por ejemplo con patrones de dextrano. Para la caracterización son adecuados también procedimientos viscosímetros, como los que se describen por ejemplo en la publicación "Methods in Carbohydrate Chemistry"; Volumen IV, "Academic Press New York y Frankfurt, 1964, página 127". La viscosidad intrínseca, determinada de éste modo, se encuentra preferentemente desde 0,05 hasta 0,12 dl/g.

La polimerización se llevará a cabo por regla general de tal manera, que se añada a la solución acuosa de los almidones degradados tanto los monómeros, bien individualmente o en forma de mezcla, como el iniciador por medio de radicales, adecuado para la iniciación de la polimerización.

Para aumentar el efecto dispersante pueden añadirse a las cargas para la polimerización emulsionantes aniónicos o no iónicos, de bajo peso molecular tales como alquilsulfonatos de sodio, dodecilsulfato de sodio, dodecilsulfonato de sodio, ésteres del ácido sulfosuccínico, poliglicoléteres de alcoholes grasos y alquilarilpoliglicoléteres, que sin embargo, por regla general, empeoran el efecto encolante y la mayoría de las veces tienen tendencia a la formación indeseable de espuma. Preferentemente se llevará a cabo la polimerización, por lo tanto, en ausencia de emulsionantes.

Sin embargo, son adecuados emulsionantes aniónicos polímeros, que contengan grupos sulfónicos, por ejemplo a base de copolímeros de anhídrido del ácido maleico u oligouretanos ramificados en forma de estrella, como los que se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patentes europeas EP-A 331 066 y EP-A 400 410.

ES 2 226 364 T3

La polimerización se llevará a cabo, usualmente, con exclusión del oxígeno, preferentemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno. Durante la polimerización deben tomarse precauciones para un buen remezclado con ayuda de un agitador adecuado.

5 La polimerización puede llevarse a cabo tanto según el procedimiento de alimentación como también el procedimiento por tandas, a temperaturas comprendidas entre 30 y 100°C, preferentemente entre 70 y 95°C. Son posibles temperaturas por encima de 100°C si se trabaja en un reactor a presión, bajo sobrepresión. También es posible una polimerización en continuo en una cascada de cubas con agitación o en un tubo de flujo.

10 En el procedimiento de alimentación, que es preferente para la obtención de una dispersión finamente dividida, se dosifican por igual los monómeros así como los iniciadores por medio de radicales en una cuba con agitador, a la solución del iniciador. Para conseguir efectos especiales, puede llevarse a cabo también una adición no homogénea o escalonada de los componentes. Los tiempos de la reacción están comprendidos entre 0,5 y 10 horas, preferentemente entre 0,75 y 4 horas.

15 Para la iniciación de la polimerización son adecuados sistemas Redox solubles en agua, con actividad injertante. Los iniciadores convencionales, solubles en agua, tales como peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio y peróxido de hidrógeno, en caso dado en presencia de agentes reductores convencionales, tales como sulfito de sodio, disulfito de sodio, hidrógenosulfito de sodio, ditionito de sodio, ácido ascórbico así como
20 la sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico son ciertamente adecuados para la polimerización, pero, sin embargo, conducen a dispersiones groseramente divididas, que únicamente presentan un grado de injerto insuficiente y que son todavía insatisfactorias en cuanto a su efecto encolante. Los peróxidos o los azo-iniciadores liposolubles o solo poco solubles en agua son menos adecuados como iniciadores por medio de radicales puesto que únicamente proporcionan dispersiones inestables con una elevada proporción en coagulados, que son inutilizables para las finalidades de
25 aplicación según la invención. A modo de sistemas iniciadores, solubles en agua, con elevada actividad injertante son adecuados sistemas Redox constituidos por peróxido de hidrógeno y por iones de metales pesados, tales como sales de cerio, de manganeso o de hierro (II), como los que se han descrito en la publicación Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo E20, página 2168". Es especialmente adecuado el sistema Redox constituido por peróxido de hidrógeno y por una sal de hierro (II) tal como sulfato de hierro (II), que proporciona dispersiones
30 finamente divididas con elevado rendimiento en injerto. Como rendimiento en injerto se entenderá la proporción del polímero que está acoplada químicamente sobre el almidón una vez concluida la polimerización. El rendimiento en injerto debe ser lo más elevado posible para conseguir dispersiones finamente divididas y con una buena actividad.

35 Son preferentes las dispersiones polímeras acuosas según la invención que se caracterizan porque se emplea como sistema Redox soluble en agua, con actividad injertante, una combinación formada por peróxido de hidrógeno y al menos por una sal de metal pesado de la serie de las sales de cerio, de manganeso y de hierro (II).

La polimerización se llevará a cabo usualmente de tal manera, que la sal del metal pesado del sistema Redox, tal como por ejemplo la sal de hierro (II) se añade a la carga ya antes de la polimerización, mientras que el peróxido de hidrógeno se dosificará simultáneamente con los monómeros, pero de manera individual. La sal de hierro (II) se empleará, usualmente, en concentraciones desde 10 hasta 200 mg/l de iones Fe⁺⁺ referido al conjunto de la dispersión, siendo posibles también concentraciones más altas y más bajas. El peróxido de hidrógeno (calculado al 100%) se empleará en concentraciones desde un 0,2 hasta un 2,0% en peso referido al monómero. Esta cantidad debe calcularse además de la cantidad de peróxido de hidrógeno que se utiliza para la degradación del almidón.

45 Además, pueden emplearse, de manera concomitante, los iniciadores convencionales, anteriormente citados. Ofrecen ventajas especiales la adición de otros agentes reductores, que se disponen de antemano preferentemente con la sal de hierro como paso previo a la polimerización. Como agentes reductores entran en consideración, por ejemplo, sulfito de sodio, disulfito de sodio, hidrógenosulfito de sodio, ditionito de sodio, ácido ascórbico así como la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfónico.

El peso molecular del polímero injertado puede ajustarse además mediante el empleo concomitante de transferidores de cadenas o de reguladores tales como por ejemplo el n-dodecilmercaptano, el t-dodecilmercaptano, el n-butilmercaptano y el t-butilmercaptano.

55 Las polimerizaciones con el sistema Redox constituido por peróxido de hidrógeno y por iones de metales pesados proporcionan dispersiones finamente divididas con un buen efecto encolante. La polimerización se atenúa sin embargo, la mayoría de las veces, a conversiones, por ejemplo, 95 hasta 98% referido al monómero empleado de tal manera, que permanecen contenidos residuales de monómeros relativamente elevados que requieren una eliminación de los monómeros engorrosa, por ejemplo mediante destilación y descompresión en vacío.

60 Sorprendentemente se ha encontrado que la polimerización puede llevarse a cabo hasta conversiones muy elevadas y hasta contenidos residuales en monómero muy bajos si, después de la polimerización con el sistema Redox soluble en agua, se añade un iniciador por medio de radicales liposoluble, difícilmente soluble en agua, para la reactivación y se lleva a cabo la polimerización de éste modo hasta el final.

65 Como iniciadores por medio de radicales, liposolubles, difícilmente solubles en agua entran en consideración, por ejemplo, peróxidos orgánicos usuales tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-terc.-butilo, hidroperóxido

ES 2 226 364 T3

de terc.-butilo, hidroperóxido de cumol o peroxidicarbonato de bis-ciclohexilo.

En éste caso se polimeriza adicionalmente por ejemplo con peróxido de hidrógeno y con sulfato de hierro (II) con elevado rendimiento en injerto hasta una conversión del 95 hasta el 98% referido al monómero empleado y a continuación se añade, para la reactivación, por ejemplo un peróxido orgánico, liposoluble, difícilmente soluble en agua, alcanzándose una conversión de > 99,8% y un contenido residual en monómeros de < 100 ppm y pudiéndose desistir a una eliminación de los monómeros.

En éste caso la expresión difícilmente soluble en agua significa que menos del 1% del peróxido orgánico es completamente soluble en agua a la temperatura ambiente.

En los procedimientos de polimerización sin reactivación, el contenido residual en monómeros es tan elevado que se requiere una eliminación ulterior de los monómeros por ejemplo por medio de una destilación con vapor de agua o mediante introducción de una corriente gaseosa para mantener el contenido residual en monómeros bajo los valores límite requeridos y evitar las molestias producidas por el olor durante el empleo. La reacción de injerto con un sistema Redox soluble en agua tal como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II) así como la reactivación subsiguiente con un peróxido orgánico, difícilmente soluble en agua, tal como hidroperóxido de t-butilo es, por lo tanto, especialmente preferente. Sin influenciar negativamente la calidad de la dispersión, pueden obtenerse, de éste modo, contenidos en monómeros residual de < 100 mg/kg, de manera que puede desistirse a una eliminación engorrosa de los monómeros.

La reacción de injerto se lleva a cabo a valores del pH desde 2,5 hasta 9, preferentemente en el intervalo débilmente ácido a valores del pH desde 3 hasta 5,5. El valor del pH puede ajustarse antes o durante la polimerización con ácidos usuales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético o también con bases tales como lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio, amoníaco, carbonato de amonio, etc., hasta el valor deseado. Es preferente un ajuste del valor del pH de 5 hasta 7 después de la polimerización con lejía de hidróxido de sodio, con lejía de hidróxido de potasio o con amoníaco.

La concentración de las dispersiones, según la invención, se encuentra comprendida entre un 10 y un 40% en peso, preferentemente entre un 18 y un 30% en peso. La viscosidad de una dispersión al 25% está comprendida entre 3 y 30 mPas.

Las dispersiones según la invención presentan un tamaño de partícula muy pequeño por debajo de 100 nm, preferentemente desde 50 hasta 90 nm. El tamaño de las partículas puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopia de correlación con láser o mediante la medida de la turbidez. En el caso de la medida de la turbidez de las dispersiones polímeras según la invención, éstas presentan, a una dilución hasta un contenido en producto activo del 2,5% (1:10) una extinción comprendida entre 0,25 y 1,2, medida en una cubeta de 1 cm a 660 nm.

También es preferente una dispersión polímera acuosa, según la invención, caracterizada porque su solución acuosa al 2,5% presenta una extinción, medida en una cubeta de 1 cm a 660 nm, comprendida entre 0,25 y 1,2.

Para aumentar la estabilidad al almacenamiento es ventajoso enlazar los iones de los metales pesados, empleados en el sistema Redox, después de la polimerización, por medio de formadores de complejos, para lo cual son adecuados formadores de complejos tales como el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido nitrilotriacético, el ácido dietilentriaminopentaacético, el ácido poliasparagínico, el ácido iminodisuccínico, el ácido cítrico o bien sus sales. La cantidad empleada de los formadores de complejos depende, en éste caso, de la cantidad de sal de metal pesado empleada. Usualmente se emplearán los formadores de complejos en concentraciones desde 1 hasta 10 moles, preferentemente en concentraciones desde 1,1 hasta 5 moles por mol de ion de metal pesado.

Las dispersiones polímeras, según la invención, están constituidas por agentes tensioactivos con carácter de carga débilmente aniónica, anfótera o catiónica y con una baja tendencia a la formación de espuma, que tienen un amplio espectro de aplicación. Éstas son adecuadas para el encolado superficial de todas las calidades de papel fabricadas en la práctica, por ejemplo de papeles en bruto que contienen alumbre, que están exentos de alumbre, cargados con caolín o con creta así como que contengan virutas de papel o papel usado, que pueden fabricarse tanto de forma ácida como también neutra o alcalina y que pueden estar exentos de cola o también pueden estar preencolados en la masa de papel por ejemplo con alquicetenos dímeros o con anhídrido de los ácidos alquilsuccínicos. Especialmente aquellas dispersiones polímeras según la invención, que contienen como componentes monómeros una mezcla formada por al menos dos ésteres (con 1 a 4 átomos de carbono), isómeros, del ácido (met)acrílico, se caracterizan por un excelente efecto encolante sobre papeles preencolados en la masa así como un efecto encolante claramente mejorado frente a las tintas ácidas.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para la obtención de la dispersión polímera acuosa, según la invención, caracterizado porque se polimerizan

(a) desde un 30 hasta un 60% en peso al menos de un estireno, en caso dado substituido,

(b) desde un 60 hasta un 30% en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

ES 2 226 364 T3

(c) desde 0 hasta un 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados y

(d) desde un 10 hasta un 40% en peso de almidones degradados con un peso molecular medio M_n desde 500 hasta 10.000,

5

en presencia de un sistema Redox soluble en agua, con actividad injertante, dando 100% la suma de (a) + (b) + (c) + (d) y refiriéndose al contenido total en materia sólida.

10 Una forma preferente de realización del procedimiento según la invención se caracteriza porque, una vez concluida la polimerización, se lleva a cabo una reactivación por medio de un peróxido orgánico liposoluble, difícilmente soluble en agua.

Igualmente es preferente que, después de la reactivación, se añada un formador de complejos para hierro en concentraciones desde 1 hasta 5 moles por mol de sal de hierro.

15

Las dispersiones, según la invención, pueden elaborarse según todos los métodos usuales para el encolado superficial y aplicarse en los baños para prensas encoladoras sobre la superficie del papel. Es usual el empleo en solución acuosa junto con un 5 hasta un 20% en peso de almidones así como, en caso dado, pigmentos y abrillantadores ópticos en la prensa encoladora o en aparatos modernos de aplicación tales como extrusoras de películas, Speedsizer o Gate-
20 roll. La cantidad de agente encolante en el baño depende del grado de encolado deseado de los papeles a ser tratados. Usualmente la concentración de las dispersiones según la invención en el baño se encuentra comprendida entre el 0,1 y el 2,0% en peso de substancia sólida, preferentemente entre el 0,2 y el 1,0% en peso. La cantidad, aplicada sobre el papel, se determina mediante la absorción en húmedo de los papeles, en caso dado preencolados. Como absorción en húmedo se entenderá la cantidad de baño para prensa de encolado que puede ser absorbida por la materia fibrosa, referido a la misma en estado seco y que puede influenciarse entre otras cosas mediante el preencolado en la masa de
25 papel. En función de la absorción en húmedo, la cantidad del agente encolante, absorbido por el papel, se encuentra entre un 0,03 y un 1,2% en peso de substancia sólida referido al producto fibroso seco, preferentemente entre un 0,1 y un 0,8% en peso.

30 Los baños para las prensas encolantes pueden contener, adicionalmente, pigmentos finamente divididos para mejorar la capacidad de impresión, tales como por ejemplo cretas, carbonato de calcio precipitados, caolín, dióxido de titanio, sulfato de bario o yeso. Además es usual en el empleo en papeles gráficos, la adición de abrillantadores ópticos para aumentar el grado de blancura, en caso dado con adición de soportes tales como por ejemplo polietilenglicol, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona. Es especialmente ventajosa la buena compatibilidad de las dispersiones según la invención con los abrillantadores ópticos, de tal manera que pueden obtenerse papeles con un elevado grado de
35 blancura. Sorprendentemente pueden emplearse también dispersiones con carácter de carga anfótero y catiónico junto con los abrillantadores ópticos, sin que se produzcan precipitaciones o bien sin que se observe una caída del grado de blancura en contra de lo que ocurre con los agentes encolantes catiónicos usuales.

40 Del mismo modo es especialmente ventajosa la insensibilidad de las dispersiones según la invención frente a la adición de electrolitos tales como iones de Na, de Ca o de Al, que, en muchos casos, pueden estar contenidos en los baños para la prensa encoladora debido, por ejemplo, a la migración desde el papel en bruto a ser tratado o que también se añaden específicamente para aumentar la conductibilidad.

45 La invención se refiere, además, al empleo de la dispersión polímera acuosa, según la invención, como agente para el encolado superficial de papel, cartón y cartulina.

Las dispersiones de agentes encolantes según la invención son especialmente adecuadas para la fabricación de papeles gráficos, que se utilizan en todos los procedimientos modernos usuales de impresión. En el caso de la impresión con tinta se requieren por ejemplo una elevada capacidad de absorción de la tinta y un secado rápido sin penetración de la tinta hasta el reverso con un buen poder absorbente de la tinta de imprenta, obtención de una elevada densidad de color y una elevada resolución así como una buena resistencia al frote y al agua. Se requiere una elevada nitidez de los bordes en la impresión de la tinta, no debiéndose correr las tintas coloreadas, individuales, entre sí y deben presentar una elevada intensidad de color, brillo y solidez a la luz. Éstos requisitos pueden cumplirse de manera excelente por
50 medio de las dispersiones según la invención. Las dispersiones con carácter de carga anfótero o catiónico muestran ventajas especiales en la solidez al agua de la impresión por inyección debido a una mejor fijación del colorante de inyección.

55 Para el empleo de los papeles, acabados con las dispersiones según la invención, en los procedimientos de impresión electrofotográficos, como en las impresoras láser y en los aparatos copiadore, se requiere, simultáneamente, una buena adherencia del tóner, es decir que el tóner debe adherirse sobre el papel con una elevada resistencia al frote. También puede cumplirse éste requisito mediante el empleo de las dispersiones según la invención de manera excelente, por ejemplo con papeles preencolados con alquildicetenos.

65

ES 2 226 364 T3

Ejemplos de obtención

Ejemplo 1

5 Se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros, con agitador, refrigerante de reflujo y calefacción mediante camisa, bajo nitrógeno, 124,5 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® A 4692 de la firma Avebe) en 985 g de agua desionizada y se disuelven, mediante calentamiento, a 86°C. Sucesivamente se añaden 42,7 g (1,54 mmol) de una solución al 1% de sulfato de hierro (II), así como 116 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3% y se agita durante 15 minutos a 86°C.

10 Al cabo de 15 minutos se dosifican, simultáneamente, pero independientemente entre sí, a una velocidad de dosificación constante, en el transcurso de 90 minutos, a 86°C, las dos disoluciones siguientes de dosificación:

15 1) una mezcla constituida por 160,6 g de estireno, 80,3 g de acrilato de n-butilo y 80,3 de acrilato de terc.-butilo,

2) 93,7 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3%.

20 Una vez concluida la dosificación se agita durante otros 15 minutos a 86°C y a continuación se añaden, para la reactivación, 2 g de hidroperóxido de t-butilo. Al cabo de otros 60 minutos a 86°C se refrigera hasta la temperatura ambiente, se añaden 10 g de una solución al 10% de ácido etilendiaminotetraacético en forma de sal tetrasódica y se ajusta a un valor del pH de 6,5 con 13 g de una solución de lejía de hidróxido de sodio al 10%.

25 Se filtra a través de un paño filtrante de 100 μm y se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 25,0%.

La dispersión finamente dividida presenta un contenido en monómero residual de 80 mg/kg de estireno, 90 mg/kg de acrilato de n-butilo así como de 50 mg/kg de acrilato de t-butilo.

30 Valor de turbidez de una dispersión diluida al 2,5%: $E = 0,63$ (660 nm, cubeta de 1 cm).

Tamaño medio de las partículas 74,5 nm (determinado mediante espectroscopia de correlación con láser).

Ejemplo 2

35 Se dispersan en un matraz de tres cuellos, de 2 litros, con refrigerante de reflujo, bajo agitación, 67,0 g de un almidón de patata, degradado por oxidación (Perfectamyl® A 4692) en 536 g de agua desionizada. Se disuelve el almidón mediante calentamiento a 85°C y se añaden, sucesivamente, 20,0 g de una solución acuosa al 1% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,72 mmol) y 4,0 g de peróxido de hidrógeno al 35%. Al cabo de 15 minutos ha concluido la degradación del almidón. Se comienza ahora a 85°C con una adición, separada, de los monómeros y del iniciador en el transcurso de 90 minutos.

Solución 1: 86,6 g de estireno, 43,3 g de acrilato de n-butilo, 43,3 g de acrilato de t-butilo.

45 Solución 2: 4,3 g de peróxido de hidrógeno (al 35%) y 127 g de agua.

Al cabo de 10 minutos, una vez concluida la dosificación, se añaden nuevamente 0,7 g de hidroperóxido de t-butilo para la reactivación y se continua agitando durante 60 minutos.

50 A continuación se refrigera hasta la temperatura ambiente, se filtra a través de un paño de 100 μm y se ajusta a pH 6 con lejía de hidróxido de sodio (al 20%).

55 Se obtiene una dispersión polímera finamente dividida con un contenido en materia sólida del 24,9% y con un valor de turbidez de $E = 0,380$ (dilución 1:10, 660 nm). El tamaño medio de las partículas, medido mediante espectroscopia de correlación con láser, es de 62 nm.

Ejemplo 3

60 Se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros, con agitador, refrigerante de reflujo y calentamiento mediante camisa, bajo nitrógeno, 124,5 g de almidón de patata, degradado por oxidación (Perfectamyl® A 4692 de la firma Avebe) en 1.005 g de agua desionizada y se disuelven mediante calentamiento hasta 86°C. Sucesivamente se añaden 42,7 g (1,54 mmol) de una solución al 1% de sulfato de hierro (II) así como 116 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3% y se agita durante 15 minutos a 86°C.

65 Al cabo de 15 minutos ha concluido la degradación del almidón. Se dosifican simultáneamente, pero por separado, a velocidad constante de dosificación, en el transcurso de 90 minutos, a 86°C, las dos soluciones de dosificación siguientes:

ES 2 226 364 T3

1) una mezcla formada por 167 g de estireno, 68,5 g de acrilato de n-butilo y 68,5 g de acrilato de terc.-butilo así como 17,1 g de ácido acrílico.

2) 93,7 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3%.

5

Una vez concluida la dosificación, se agita durante otros 15 minutos a 86°C y a continuación se añaden, para la reactivación, 1,2 g de hidroperóxido de t-butilo. Al cabo de otros 60 minutos a 86°C se refrigera hasta la temperatura ambiente y se ajusta a un valor del pH de 6,5 con amoníaco.

10 Se filtra a través de un paño filtrante de 100 μm y se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 24,7%.

Valor de turbidez de una dispersión diluida al 2,5%: $E = 0,93$ (660 nm, cubeta de 1 cm),

15 Tamaño medio de las partículas de 78,6 nm (determinado mediante espectroscopia de correlación con láser).

Ejemplo 4

20 Se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros, con agitador, refrigerante de reflujo y calefacción mediante camisa, bajo nitrógeno, 124,5 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® A 4692 de la firma Avebe) en 985 g de agua desionizada y se disuelven mediante calentamiento a 86°C. Sucesivamente se añaden 42,7 g (1,54 mmol) de una solución al 1% de sulfato de hierro (II) así como 116 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno y se agita durante 15 minutos a 86°C.

25 Al cabo de 15 minutos se dosifican, simultáneamente, pero por separado, a velocidad constante de dosificación, en el transcurso de 90 minutos, a 86°C, las dos soluciones de dosificación siguientes:

1) una mezcla formada por 171,3 g de estireno, 85,6 g de acrilato de n-butilo y 64,2 g de acrilato de terc.-butilo.

30 2) 93,7 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno.

Una vez concluida la dosificación se agita durante otros 15 minutos a 86°C y se añaden entonces, para la reactivación, 1,2 g de hidroperóxido de t-butilo. Al cabo de otros 60 minutos a 86°C se refrigera hasta la temperatura ambiente y se ajusta un valor del pH de 6,5 con amoníaco.

35

Se filtra a través de un paño filtrante de 100 μm y se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 24,9%.

Valor de turbidez de una dispersión diluida al 2,5%: $E = 0,69$ (660 nm, cubeta de 1 cm).

40

Tamaño medio de las partículas 74,7 nm (determinado mediante espectroscopia de correlación con láser).

Ejemplo 5

45 Se repite el ejemplo 1 empleándose, únicamente, el acrilato de butilo durante la polimerización de injerto: se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros, con agitador y calefacción mediante camisa, bajo nitrógeno, 124,5 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® A 4692 de la firma Avebe) en 985 g de agua desionizada y se disuelven mediante calentamiento a 86°C.

50 Sucesivamente se añaden 42,7 g (1,54 mmol) de una solución al 1% de sulfato de hierro (II), así como 116 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno y se agita durante 15 minutos a 86°C.

Al cabo de 15 minutos se dosifican, simultáneamente y con velocidad de dosificación constante, en el transcurso de 90 minutos, las dos soluciones de dosificación siguientes:

55

1) una mezcla formada por 160,6 g de estireno y 160,6 g de acrilato de n-butilo.

2) 93,7 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno.

60 Una vez concluida la dosificación se agita durante otros 15 minutos a 86°C y a continuación se añaden, para la reactivación, 2 g de hidroperóxido de t-butilo. Al cabo de otros 60 minutos a 86°C, se refrigera hasta la temperatura ambiente, se añaden 10 g de una solución al 10% de ácido etilendiaminatetraacético como sal tetrasódica y se ajusta a un valor del pH de 6,5 con 13 g de una lejía de hidróxido de sodio al 10%.

65 Se filtra a través de un paño filtrante de 100 μm y se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 24,9%.

Valor de turbidez de una dispersión diluida al 2,5%: $E = 0,57$ (660 nm, cubeta de 1 cm).

ES 2 226 364 T3

Con un tamaño medio de las partículas de 65,8 nm (determinado mediante LKS).

Ejemplo 6

5 *Reactivación con H₂O₂*

Se repite el ejemplo 2 empleándose sin embargo para la reactivación 0,6 g de peróxido de hidrógeno.

10 Se obtiene una dispersión finamente dividida con valores aceptables para el encolado (tabla 1). La dispersión contiene, sin embargo, una elevada proporción en monómeros residuales de 1.675 mg/kg de estireno, 960 mg/kg de acrilato de n-butilo así como 980 mg/kg de acrilato de t-butilo.

Ejemplo 7

15 Se repite el ejemplo 4 con empleo de 171,3 g de estireno y 149,8 g de acrilato de n-butilo.

Se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 24,8% y con un valor de turbidez E = 0,97 (dilución 1:10, 660 nm, cubeta de 1 cm).

20 Ejemplo 8

Se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros, con agitador y calefacción mediante camisa, bajo nitrógeno, 109,5 g de almidón de patata catiónico, degradado por oxidación (Amylofax[®] 15, firma Avebe) en 1.056,5 g de agua completamente desalinizada y se disuelve el almidón bajo agitación mediante calentamiento a 86°C. Sucesivamente se añaden 23,2 g de una solución al 1% de sulfato de hierro (II) y 105,1 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno, a continuación se agita durante 15 minutos a 86°C.

A continuación se dosifican en paralelo y con velocidad de dosificación constante, en el transcurso de 90 minutos, las dos soluciones de dosificación siguientes:

30 1) mezcla de monómeros formada por 167,0 g de estireno, 83,5 g de acrilato de n-butilo y 83,5 g de acrilato de t-butilo.

35 2) 97,4 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno.

Una vez concluida la dosificación se continúa agitando durante 15 minutos a 86°C y a continuación se reactiva mediante la adición de 2 g de hidroperóxido de t-butilo. Al cabo de otros 60 minutos de agitación adicional a 86°C se refrigera la dispersión hasta la temperatura ambiente, se combina con 9,9 g de una solución al 10% de tetraacetato de etilendiamina (en forma de sal tetrasódica) y se ajusta a pH 6,5 con 16 g de lejía de hidróxido de sodio al 10%.

40 Se filtra a través de un filtro de poliamida con una anchura de malla de 100 μm y se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 24,6%. La extinción de una solución al 2,5%, preparada a partir de la misma, es de 0,805 (660 nm, cubeta de 1 cm).

45 Ejemplo 9

Se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros, con agitador y con calefacción mediante camisa, bajo nitrógeno, 109,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl[®] A 4692 de la firma Avebe) en 1.062 g de agua completamente desalinizada y se disuelve el almidón bajo agitación mediante calentamiento a 86°C. Se añaden, sucesivamente, 23,2 g de una solución al 1% de sulfato de hierro (II) y 71,4 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno, a continuación se agita durante otros 15 minutos a 86°C.

A continuación se dosifican en paralelo, con velocidad de dosificación constante, en el transcurso de 90 minutos, las dos soluciones de dosificación siguientes:

55 1) mezcla de monómeros formada por 145,6 g de estireno, 102,8 g de acrilato de n-butilo y 85,6 g de metacrilato de metilo.

60 2) 97,4 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno.

Una vez concluida la dosificación se continúa agitando durante 15 minutos a 86°C y, a continuación, se reactiva mediante adición de 2 g de hidroperóxido de t-butilo. Al cabo de otros 60 minutos de agitación adicional a 86°C se refrigera la dispersión hasta la temperatura ambiente, se combina con 10 g de una solución al 10% de tetraacetato de etilendiamina (en forma de sal tetrasódica) y se ajusta a pH 6,5 con 11,3 g de una lejía de hidróxido de sodio al 10%.

65 Se filtra a través de un filtro de poliamida con una anchura de malla de 100 μm y se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 25,0%. La extinción de una solución al 2,5%, preparada a partir de la misma, es de 0,884 (660 nm, cubeta de 1 cm).

ES 2 226 364 T3

Ejemplo 10

Se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros con agitador y con calefacción mediante camisa, bajo nitrógeno, 100,2 g de almidón de patata catiónico, degradado mediante oxidación (Amylofax® 15, firma Avebe) en 926 g de agua completamente desalinizada y se disuelve el almidón bajo agitación mediante calentamiento a 86°C. Sucesivamente se añaden 23,2 g de una solución al 1% de sulfato de hierro (II) y 67,4 g de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno, a continuación se agita durante otros 15 minutos a 86°C.

A continuación se dosifican, en paralelo y con velocidad de dosificación constante, en el transcurso de 90 minutos, las dos soluciones de dosificación siguientes:

- 1) mezcla de monómeros formada por 168,75 g de estireno, 78,75 g de acrilato de n-butilo y 45,0 g de metacrilato de metilo.
- 2) 85,3g de solución al 3% de peróxido de hidrógeno.

Tras el final de la dosificación se combina la carga de la reacción con 350 g de agua completamente desalinizada y se continúa agitando durante otros 15 minutos a 70°C. A continuación se reactiva mediante la adición de 2 g de hidróperóxido de t-butilo. Al cabo de otros 60 minutos de tiempo de agitación adicional a 70°C se refrigera la dispersión hasta la temperatura ambiente, se combina con 10 g de una solución al 10% de tetraacetato de etilendiamina (en forma de sal tetrasódica) y se ajusta a pH 6,5 con 12 g de una lejía de hidróxido de sodio al 10%.

Se filtra a través de un filtro de poliamida con anchura de malla de 100 μm y se obtiene una dispersión finamente dividida con un contenido en materia sólida del 19,8%. La extinción de una solución al 2,5%, preparada a partir de la misma, es de 0,900 (660 nm, cubeta de 1 cm).

Ejemplos de aplicación

El acabado superficial de diversos papeles con las dispersiones según la invención se llevó a cabo en una prensa encoladora de laboratorio de la firma Mathis, Zürich, tipo HF. Como baño encolante sirvió una solución formada por 5 partes en peso de almidón de patata oxidado (Perfectamyl® A 4692) así como 0,8 hasta 1,8 partes de las dispersiones según la invención de los ejemplos 1 a 10, completado con agua hasta 100 partes.

El efecto encolante de los agentes encolantes según la invención se ensayó sobre los papeles siguientes:

- Papel a) papel soporte para estucar preencolado con AKD, masa referida a la superficie 80 g/m^2 , absorción en número 72%.
- Papel b) papel en bruto que contiene cargas, no encolado, masa referida a la superficie 80 g/m^2 , absorción en número 80%.
- Papel c) papel que contiene caolín y creta, no encolado, masa referida a la superficie 80 g/m^2 , absorción en número 70%.

El secado de los papeles encolados superficialmente se llevó a cabo en un cilindro para el secado en el transcurso de un minuto aproximadamente a 100°C. Como paso previo al ensayo del encolado se climatizó el papel durante 2 horas a temperatura ambiente.

Para la evaluación del grado de encolado de los papeles encolados superficialmente se determinó el valor Cobb según DIN 53122. Se define como valor Cobb la absorción de agua de una hoja de papel en el transcurso de 60 segundos de tiempo de humectación, indicado en g/m^2 . Cuanto más bajo sea el valor Cobb tanto mejor será el grado de encolado del papel acabado.

Se determinó además el tiempo transcurrido hasta el paso de la tinta hasta el reverso en el ensayo Hercules Sizing (método de ensayo según Tappi T 530 pm-89). Cuanto mayor sea el tiempo hasta la aparición de la tinta por el reverso, tanto más favorable es el grado de encolado del papel acabado.

Los resultados de los ensayos de aplicación industrial se han reunido en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo 1

(No corresponde a la invención)

Peroxodisulfato a modo de iniciador

Se repitió el ejemplo 2, empleándose, sin embargo, peroxodisulfato de potasio en lugar de peróxido de hidrógeno.

Se dispersan en un matraz de tres cuellos, de 2 litros, con refrigerante de reflujo, 67,0 g de un almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® A 4692) en 536 g de agua desionizada. Se disuelve el almidón mediante

ES 2 226 364 T3

calentamiento a 85°C y se añaden, sucesivamente, 20,0 g de una solución acuosa al 1% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 4,0 g de peróxido de hidrógeno al 35%. Al cabo de 15 minutos ha concluido la degradación del almidón. Se comienza ahora, a 85°C, con la alimentación separada de los monómeros y del iniciador, en el transcurso de 90 minutos.

5 Solución 1: 86,6 g de estireno, 43,3 g de acrilato de n-butilo, 43,3 g de acrilato de t-butilo.

Solución 2: 6,0 g de peroxodisulfato de potasio en 127 g de agua.

10 Al cabo de 10 minutos tras la dosificación se añaden otros 0,7 g de hidroperóxido de terc.-butilo para la reactivación y se continua agitando durante 60 minutos.

A continuación se refrigera hasta la temperatura ambiente, se filtra a través de un paño de 100 μm y se ajusta a pH 6 con lejía de hidróxido de sodio (al 20%).

15 Se obtiene una dispersión polímera estable con un contenido en materia sólida del 25,7% y con un valor de turbidez a una dilución del 2,5% (660 nm, cubeta de 1 cm) de $E = 1,65$ (dilución 1:10, 660 nm).

El tamaño de las partículas, medido mediante espectroscopia de correlación con láser, fue de 104 nm.

20 En comparación con el ejemplo 2, ésta dispersión presenta un tamaño de las partículas claramente más grosero y disminuye su efecto encolante, como puede verse en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

25 (No corresponde a la invención)

Hidroperóxido de t-butilo a modo de iniciador

Se repite el ejemplo 2, empleándose las soluciones de dosificación siguientes:

30

Solución 1: 86,6 g de estireno, 43,3 g de acrilato de n-butilo y 43,3 g de acrilato de t-butilo.

Solución 2: 10,1 g de hidroperóxido de t-butilo en 127 g de agua.

35 Se obtiene una dispersión polímera estable con un contenido en materia sólida del 24,3% y con un valor de turbidez a una dilución del 2,5% de $E = 2,8$ (660 nm, cubeta de 1 cm). El tamaño de las partículas, medido mediante la espectroscopia de correlación con láser, es de 112 nm.

40 Igualmente ésta dispersión está dividida de una manera sensiblemente más grosera que el ejemplo 2 y su efecto encolante disminuye de manera evidente.

Ejemplo comparativo 3

(No corresponde a la invención)

45

Se repite el ejemplo 1 de la solicitud japonesa JP 58/115196 de la manera siguiente:

50 Se dispersan en un matraz esmerilado plano, de 2 litros, con agitador, refrigerante de reflujo y calefacción mediante camisa, bajo nitrógeno, 48 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® A 4692 de la firma Avebe) en 1.024 g de agua desionizada y se disuelven mediante calentamiento a 90°C.

Al cabo de 15 minutos a 90°C se refrigera a 30°C y se añaden, sucesivamente, bajo agitación, 148,5 g de estireno así como 111,4 g de acrilato de n-butilo.

55 Al cabo de 10 minutos se añadió una solución de 2,56 g de peroxodisulfato de potasio en 128 g de agua, se calentó a 80°C y se agitó durante 3 horas a ésta temperatura. A continuación se agitó durante otras 3 horas a 90°C y se refrigeró hasta la temperatura ambiente.

60 Se filtró a través de un paño filtrante de 100 μm y se obtuvo una dispersión groseramente dividida con un contenido en materia sólida del 20,8%.

Ensayo de turbidez $E = 0,60$ (dilución 1:100, 660 nm). El tamaño medio de las partículas, medido mediante espectroscopia de correlación con láser, fue de 148 nm.

65 Como puede verse en la tabla 1, la dispersión tiene únicamente un efecto encolante insatisfactorio.

Tabla 1: Resultados del ensayo de encolado

Papel 1 Papel soporte para estucar, aproximadamente 80 g/m², absorción 72%

Papel 2 Papel cargado, no encolado, aproximadamente 80 g/m², absorción 80 %

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo o 1	Ejemplo comparativo o 2	Ejemplo comparativo 3										
Contenido en materia sólida	25,0	24,9	24,7	24,9	24,9	24,7	24,8	25,4	24,3	20,8										
Carga, sólida	0,3	0,45	0,3	0,45	0,3	0,45	0,3	0,45	0,3	0,45										
Hercules Sizing																				
Papel 1	85	148	140	169	93	176	65	135	52	90	61	115	45	100	51	101	34	75	4	19
Papel 2	40	145	153	248	35	95	35	110	23	75	31	95	10	43	23	84	18	55	Ausencia de encolado	
Ensayo de Cobb																				
Papel 1	27,3	24,6	26,0	24,7	30	25,3	25,8	23,6	32	26,4	32	26,8	31	25,5	39	26,6	63	35	>80	70
Papel 2	33,5	22,2	22,3	20,4	35	24,3	33	22,8	67	26,1	38	22,6	> 80	27,5	65	25,1	74	33	Ausencia de encolado	
Extinción nm	0,63	0,38	0,93	0,69	0,57	0,715	0,97	1,65	2,8	Aproximadamente 6 (dilución 1:10)		148								
Tamaño de las partículas	74,5	62,0	78,6	74,7	65,8	81	76,5	104	112	148										

ES 2 226 364 T3

TABLA 2

Resultados del ensayo de encolado

5 Papel 1 Papel soporte para estucado, aproximadamente 80 g/m², absorción 72%

Papel 3 Papel que contiene caolín y creta no encolado, aproximadamente 80 g/m², absorción 70%

10

		Ejemplo 8		Ejemplo 9		Ejemplo 10	
Contenido en materia sólida	%	24,6		25,0		19,8	
Carga, sólida	%	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
Hercules Sizing Test							
Papel 1	seg.	88	157	46	104	71	133
Papel 3	seg.	-	-	139	147	124	152
Ensayo de Cobb							
Papel 1	g/cm ³	33	25,6	44	25,0	31	24,3
Papel 3	g/cm ³	-	-	26,0	24,9	23,4	21,6
Extinción 660 nm	diluido al 2,5 %	0,81		0,88		0,90	

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión polímera finamente dividida, acuosa, con un tamaño de las partículas por debajo de 100 nm, obtenible mediante copolimerización en emulsión, iniciada por medio de radicales, de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidones, **caracterizada** porque se emplean a modo de monómeros etilénicamente insaturados
- (a) desde un 30 hasta un 60% en peso de al menos un estireno, en caso dado substituido,
- 10 (b) desde un 60 hasta un 30% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- (c) desde 0 hasta un 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados, como almidones (d) desde un 10 hasta un 40% en peso de almidones degradados con un peso molecular medio $M_n = 500$ hasta 10.000, siendo 100% la suma de (a) + (b) + (c) + (d) y refiriéndose al contenido total en materia sólida de la dispersión, y a modo de iniciador por medio de radicales para la polimerización por emulsión, iniciada por medio de radicales, un sistema Redox soluble en agua, con actividad injertante.
- 15
2. Dispersión polímera, acuosa, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como monómero (b) se emplea una mezcla constituida por al menos dos acrilatos de butilo isómeros.
- 20
3. Dispersión polímera, acuosa, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque como monómero (b) se emplea una mezcla formada por acrilato de n-butilo y por acrilato de terc.-butilo.
4. Dispersión polímera, acuosa, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como monómero (b) se emplea una mezcla formada por acrilato de n-butilo y por metacrilato de metilo.
- 25
5. Dispersión polímera, acuosa, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como almidón (d) se emplea un almidón catiónico con un grado de sustitución $DS = 0,01-0,2$.
- 30
6. Dispersión polímera, acuosa, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como sistema Redox soluble en agua, con actividad injertante, se emplea una combinación formada por peróxido de hidrógeno y por al menos una sal de metal pesado de la serie de las sales de cerio, de manganeso y de hierro (II).
7. Dispersión polímera, acuosa, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque presenta un contenido en materia sólida del 10 hasta el 40%.
- 35
8. Dispersión polímera, acuosa, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque presenta en solución acuosa al 2,5%, una extinción, medida en una cubeta de 1 cm a 660 nm, comprendida entre 0,25 y 1,2.
- 40
9. Procedimiento para la obtención de una dispersión polímera finamente dividida, acuosa, con un tamaño de las partículas por debajo de 100 nm según la reivindicación 1, **caracterizada** porque se polimerizan
- (a) desde un 30 hasta un 60% en peso al menos de un estireno, en caso dado substituido,
- 45 (b) desde un 60 hasta un 30% en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- (c) desde 0 hasta un 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados y
- (d) desde un 10 hasta un 40% en peso de almidones degradado con un peso molecular medio M_n desde 500 hasta 10.000,
- 50
- en presencia de un sistema Redox soluble en agua, con actividad injertante, dando el 100% la suma de (a) + (b) + (c) + (d) y referido al contenido total en materia sólida de la dispersión.
- 55
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque una vez concluida la polimerización se lleva a cabo una reactivación por medio de un peróxido orgánico liposuble, difícilmente soluble en agua.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque después de la reactivación se añade un formador de complejos para el hierro en concentraciones desde 1 hasta 5 moles por mol de sal de hierro.
- 60
12. Empleo de una dispersión polímera, acuosa, según la reivindicación 1, como agente para el encolado superficial de papel, cartón y cartulina.
- 65