



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 262**

51 Int. Cl.:

C08F 212/08 (2006.01) **C08F 2/24** (2006.01)
D21H 19/44 (2006.01) **C08L 3/02** (2006.01)
C09D 125/14 (2006.01) **C09J 125/14** (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) **C08F 222/02** (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08837528 .2**

96 Fecha de presentación : **06.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2197925**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54

Título: **Dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados de compuestos vinilaromáticos y dienos alifáticos conjugados, procedimiento para su obtención y su utilización en masas de recubrimiento de papel.**

30

Prioridad: **08.10.2007 EP 07118037**

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2011

72

Inventor/es: **Evstatieva, Elitsa;**
Schmidt-Thümmes, Jürgen;
Lawrenz, Dirk;
Minderhoud, Johannes Jan-Bessel y
Arens, Guillermo

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2011

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 262 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

Dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados de compuestos vinilaromáticos y dienos alifáticos conjugados, procedimiento para su obtención y su utilización en masas de recubrimiento de papel

5 La presente invención comprende dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados de compuestos vinilaromáticos y dienos alifáticos conjugados, procedimientos para su obtención y su utilización como sustancia aglutinante para masas de recubrimiento de papel, adhesivos, aprestos para fibras y para la fabricación de coberturas.

10 Por la memoria EP-A 0 536 597 se conocen dispersiones acuosas de polímeros que se obtienen a través de la polimerización radical por emulsión de monómeros insaturados, en presencia de, al menos, un producto de desintegración de almidón, obtenido por hidrólisis de almidón nativo o almidón modificado químicamente en fase acuosa y que presenta un peso molecular medio M_w de 2500 a 25000. Como monómero insaturado se utilizan, por ejemplo, mezclas de monómeros que

- 50 a 100 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes y/o estirenos con 1 a 12 átomos de C, o

- 70 a 100 % en peso de estireno y/o butadieno.

15 Como se desprende de las indicaciones de la tabla 3 de la declaración, las partículas de polímeros dispersadas tienen un diámetro medio de partículas de 407, 310 o 209 nm. Las dispersiones de polímeros se utilizan como sustancia aglutinante, adhesivo, aprestos para fibras o para la obtención de coberturas. Las masas de recubrimiento de papel que contienen dichas dispersiones como sustancia aglutinante, no presentan un comportamiento de flujo suficiente en su aplicación en máquinas de alta velocidad.

20 Por la memoria WO 99/09251 se conoce un producto de copolímero y almidón y un procedimiento para su fabricación. El producto de copolímero y almidón se debe concebir como un producto de reacción de almidón y, al menos, un monómero que puede ser sometido a polimerización radical. Presenta un tamaño medio de partículas inferior a 180 nm. Para obtener dispersiones acuosas de dichos productos se utiliza una solución o dispersión acuosa de un almidón desintegrado que en una solución acuosa a una temperatura de 25 °C presenta una viscosidad intrínseca de 0,07 a 0,35 dl/g. La polimerización se lleva a cabo de modo que a la solución o dispersión acuosa calentada a temperatura de polimerización o del almidón desintegrado se agrega primero una parte de los monómeros y del iniciador radical, y tras iniciar la polimerización se dosifican sucesivas porciones de monómeros e iniciador, en donde al menos el 75 % de la totalidad de los monómeros se agregan tras más de una hora de iniciada la polimerización. Las dispersiones se utilizan para la obtención de coberturas y como aglutinantes para productos de papel. Pero la fuerza aglutinante de los productos no es suficiente.

Por la memoria WO 03/091300 se conocen dispersiones acuosas de polímeros que se pueden obtener a través de la copolimerización de iniciación radical de

(a) 0,1 a 99,9 % en peso de estireno y/o metilestireno,

(b) 0,1 a 99,9 % en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno y

35 (c) 0 a 40 % en peso de otros monómeros insaturados etilénicamente,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b) y (c) alcanza siempre el 100 % en peso, en presencia de 10 a 40 % en peso, en relación a los monómeros utilizados, al menos, un almidón desintegrado con un peso molar M_n de 500 a 40 000 y de catalizadores redox solubles en agua. Dichas dispersiones de polímeros se utiliza como material de encolado masivo y de superficie para papel, cartulina y cartón. Dado que su fuerza aglutinante es insuficiente, no son adecuados como sustancia aglutinante en masas de recubrimiento de papel.

45 En la memoria EP 408099 se describe la copolimerización de estireno, butadieno y ácidos como, por ejemplo, ácido itacónico en presencia de diferentes dextrinas. Las partículas de polimerizados tienen un tamaño de, al menos, 179 nm. En la memoria JP 06-248031 se describe un látex copolimerizado obtenido a través de la polimerización por emulsión de dienos conjugados, compuestos vinílicos aromáticos, ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente y opcionalmente, otros monómeros en presencia de almidón. Las partículas poliméricas tienen, preferentemente, un tamaño promedio de 300 a 30000 ángstrom.

50 La presente invención tiene como objeto presentar otras dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados obtenidos en presencia de almidón desintegrado, a partir de compuestos vinilaromáticos y dienos alifáticos conjugados, en donde las dispersiones deben garantizar una mayor fuerza aglutinante en comparación con los productos conocidos y, en su aplicación en las masas de recubrimiento de papel, un buen comportamiento de

flujo en máquinas de alta velocidad. Las dispersiones acuosas de polímeros prácticamente no deben contener, además, ningún coágulo.

5 El objeto se resuelve acorde a la invención con dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados de compuestos vinilaromáticos y dienos alifáticos conjugados, si presentan un tamaño medio de partículas de 80 a 150 nm y se pueden obtener por copolimerización por emulsión de iniciación radical de

(a) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un compuesto vinilaromático,

(b) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un dieno alifático conjugado,

(c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturado etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

10 en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso, en un medio acuoso, en presencia de, al menos, un almidón desintegrado con una viscosidad intrínseca η_i de menos de 0,07 dl/g, utilizando, al menos 0,9 % en peso, en relación a la cantidad total de monómeros utilizada, de iniciadores seleccionados entre peroxodisulfatos, peroxosulfatos, azoiniciadores, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno, en donde al menos 30 % en peso de los iniciadores se disponen junto con el almidón
15 desintegrado en el medio acuoso, y los monómeros, así como los iniciadores restantes son dosificados a este preparado en condiciones de polimerización.

Las dispersiones acuosas de polímeros preferidas se pueden obtener si en la copolimerización por emulsión de iniciación radical se disponen 3 a 10 % en peso de la cantidad total de monómeros a polimerizar en el medio acuoso y/o en el caso de la copolimerización por emulsión se utiliza un almidón nativo desintegrado con una viscosidad
20 intrínseca η_i de 0,02 a 0,06 dl/g.

Las dispersiones acuosas de polímeros se pueden obtener, por ejemplo, utilizando en la copolimerización por emulsión las mezclas de monómeros de

(a) 19,9 a 80 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

(b) 19,9 a 80 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

25 (c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso. Las dispersiones acuosas de polímeros preferidas se obtienen si en la copolimerización por emulsión se utilizan

(a) 25 a 70 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

30 (b) 25 a 70 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

(c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso.

35 En la copolimerización por emulsión se utilizan, por ejemplo, 15 a 60 partes en peso de un almidón desintegrado por cada 100 partes en peso de monómeros.

Como monómeros del conjunto (a) se pueden utilizar compuestos vinilaromáticos, Por ejemplo, estireno, α -metilestireno y/o viniltolueno. De este grupo de monómeros se utiliza preferentemente el estireno. 100 partes en peso de la cantidad total de mezcla de monómeros a utilizar contienen, por ejemplo 19,9 a 80 partes en peso y, preferentemente, 25 a 70 partes en peso de, al menos, un monómero del grupo (a).

40 Los monómeros del grupo (b) son, por ejemplo, butadieno-1,3, isopreno, pentadieno-1,3, dimetilbutadieno-1,3 y ciclopentadieno. De este grupo de monómeros se utiliza, preferentemente, butadieno-1,3 y/o isopreno. 100 partes en

peso de la cantidad total de mezcla de monómeros a utilizar en la polimerización por emulsión contienen, por ejemplo 19,9 a 80 partes en peso y, preferentemente, 25 a 70 partes en peso y, especialmente, 25 a 60 partes en peso de, al menos, un monómero del grupo (b).

5 Los monómeros del grupo (c) son, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente y ácido vinilsulfónico. Como ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente se utilizan, preferentemente, ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ejemplos de ello son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético y ácido viniláctico. Como ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente son adecuados, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido estiroilsulfónico, ácido acrilamidometilpropansulfónico, sulfopropilacrilato y sulfopropilmetacrilato.

15 Los monómeros que contienen grupos ácidos del grupo (c) pueden ser utilizados en la polimerización en forma de ácidos libres, así como forma parcial o totalmente neutralizada con lejías alcalinas o con amoníaco o con una base de amonio. Preferentemente, se utiliza sosa cáustica, lejía potasa o amoníaco como neutralizadores. 100 partes en peso de la cantidad total de mezcla de monómeros a utilizar en la polimerización por emulsión contienen, por ejemplo 0,1 a 10 partes en peso y, preferentemente, 0,1 a 8 partes en peso y, especialmente, 1 a 5 partes en peso de, al menos, un monómero del grupo (c).

20 Como monómeros del grupo (d) se pueden utilizar otros compuestos monoetilénicamente insaturados. Por ejemplo, nitrilos de ácido carboxílico insaturados etilénicamente, como, especialmente, acrilnitrilo y metacrilnitrilo, amidas de ácido carboxílico insaturadas etilénicamente, como, especialmente, acrilamida y metacrilamida, éster de vinilo de ácidos carboxílicos C₁- C₁₈ saturados, preferentemente, acetato de vinilo, así como ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alcoholes C₁- C₁₈ monovalentes, como metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-propilacrilato, n-propil metacrilato, isopropilacrilato, isopropilmetacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, isobutilacrilato, isobutilmetacrilato, sec.-butilacrilato, sec.-butilmetacrilato, terc.-butilacrilato, terc.-butilmetacrilato, pentilacrilato, pentilmetacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, aliléster de ácidos carboxílicos saturados, éter de vinilo, vinilcetonas, dialquiléster de ácidos carboxílicos insaturados, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, N-vinilformamida, N,N-dialquilaminoalquilacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilacrilato, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilato, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Este grupo de monómeros se utiliza eventualmente para la modificación de los polímeros. 100 partes en peso de la cantidad total de mezcla de monómeros a utilizar en la polimerización por emulsión contienen, por ejemplo 0 a 20 partes en peso, en general, 0 a 15 partes en peso y, especialmente, 0 a 10 partes en peso de, al menos, un monómero del grupo (d).

35 En la copolimerización por emulsión se utilizan, por ejemplo, 15 a 60 partes en peso de un almidón desintegrado por cada 100 partes en peso de monómeros. Como almidón inicial para la obtención de los almidones desintegrados por utilizar acorde a la invención son adecuados todos los almidones nativos como almidón de maíz, trigo, avena, cebada, arroz, mijo, patatas, arvejas, tapioca, sorgo o sago. Además son de interés los almidones naturales que presentan una proporción elevada de amilopectina como almidón de maíz ceroso y almidón de patata ceroso. La proporción de amilopectinas de dichos almidones se encuentra por encima del 90 %, en general, en 95 a 100 %. También los almidones modificados químicamente por esterificación o eterificación pueden ser utilizados para la fabricación de dispersiones de polímeros acordes a la invención. Dichos productos son conocidos y se pueden adquirir en el mercado. Se obtienen, por ejemplo, a través de la esterificación de almidón nativo o de almidón nativo desintegrado con ácidos inorgánicos u orgánicos, sus anhídridos o cloruros. Son de especial interés los almidones fosfatados y acetilados desintegrados. El método más usual para la eterificación de almidón consiste en el tratamiento del almidón con compuestos halógenos orgánicos, epóxidos o sulfatos en una solución acuosa alcalina. Éteres de almidón conocidos son alquiléter, hidroxialquiléter, carboxialquiléter y aliléter. Además son adecuados los productos de conversión de almidón con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. Son especialmente preferidos los almidones nativos desintegrados, sobre todo, en maltodextrina.

45 La desintegración de los almidones se puede llevar a cabo de manera enzimática, oxidativa o hidrolítica a través de la acción de ácidos o bases. Los almidones desintegrados se pueden adquirir en el mercado. Sin embargo, también se puede desintegrar un almidón natural, por ejemplo, en forma enzimática, en un medio acuoso y, tras detener la desintegración enzimática, llevar a cabo la polimerización por emulsión de los monómeros, acorde a la invención, en la solución o dispersión acuosa obtenida, del almidón desintegrado. Los almidones presentan, por ejemplo, una viscosidad intrínseca $\eta_i < 0,07$ dl/g, preferentemente, $< 0,05$ dl/g. La viscosidad intrínseca η_i de los almidones desintegrados se encuentra, en general, en el rango de 0,02 a 0,06 dl/g. La viscosidad intrínseca η_i se determina acorde a DIN EN1628 a una temperatura de 23 °C.

55 La cantidad de almidón desintegrado utilizado en la polimerización por emulsión es, preferentemente, de entre 20 y 50 partes en peso, especialmente, de 30 a 45 partes en peso en relación a las 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar.

El objeto de la invención es además un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados de compuestos vinilaromáticos y dienos alifáticos conjugados a través de la

copolimerización de los monómeros en el medio acuoso en presencia de un almidón desintegrado y de iniciadores que conforman radicales, en donde en la copolimerización por emulsión de iniciación radical se utilizan

(a) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un compuesto vinilaromático,

(b) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un dieno alifático conjugado,

5 (c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturado etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

10 en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso. Se utiliza un almidón desintegrado con una viscosidad intrínseca η_i de menos de 0,07 dl/g y, al menos 0,9 % en peso, en relación a la cantidad total de monómeros utilizada, de iniciadores seleccionados entre peroxodisulfatos, peroxosulfatos, azoiniciadores, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno, en donde al menos 30 % en peso de los iniciadores se disponen junto con el almidón desintegrado en el medio acuoso, y los monómeros, así como los iniciadores restantes, son dosificados a este preparado en condiciones de polimerización.

15 En un modo de realización preferido del procedimiento acorde a la invención, se dispone en el medio acuoso, junto con la solución o dispersión acuosa del almidón desintegrado y, al menos, 30 % en peso del iniciador, un 3 a 10 % en peso del total de los monómeros a polimerizar. Los monómeros restantes y el iniciador restante se dosifican tras la iniciación de la polimerización en las condiciones de polimerización, pero por separado. En la copolimerización por emulsión se utiliza generalmente un almidón nativo desintegrado con una viscosidad intrínseca η_i de 0,02 a 0,06 dl/g. Por condiciones de polimerización se debe entender que la mezcla de reacción en la preparación se ha calentado hasta alcanzar la temperatura deseada en la cual se lleva a cabo la polimerización. Dichas temperaturas ascienden, por ejemplo, a entre 80 y 130 °C, preferentemente, entre 90 y 120 °C. La polimerización se lleva a cabo, preferentemente, bajo presión, por ejemplo, bajo presiones de hasta 15 bar, en general, de 2 a 10 bar.

En la copolimerización por emulsión se utilizan preferentemente

(a) 19,9 a 80 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

(b) 19,9 a 80 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

25 (c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso.

En general, la mezcla de monómeros utilizada en la copolimerización por emulsión contiene

(a) 25 a 70 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

30 (b) 25 a 70 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

(c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso.

35 En la copolimerización por emulsión se utiliza preferentemente, como componente (c) de la mezcla de monómeros el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido vinilsulfónico, ácido acrilamidometilpropansulfónico, ácido vinilfosfónico, sales alcalinas o de amonio de dichos ácidos así como mezclas de los ácidos y/o sales. Sin embargo, estos ácidos pueden ser utilizados en forma parcialmente neutralizada.

40 En el procedimiento acorde a la invención se utiliza, al menos, 0,9 % en peso, en relación a la cantidad total de monómeros a polimerizar, de al menos un iniciador seleccionado entre el grupo de los peroxodisulfatos, peroxosulfatos, azoiniciadores, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno, en donde al menos 30 % en peso de los iniciadores se disponen junto con el almidón desintegrado en el medio acuoso, y los monómeros, así como los iniciadores restantes, son dosificados a este preparado en condiciones de polimerización.

Preferentemente, se utilizan iniciadores solubles en agua, por ejemplo, persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de sodio y/o peroxodisulfato de amonio.

5 Ejemplos de otros iniciadores adecuados son peróxido de dibenzoilo, terc.-butilperpivalato, terc.-butil-per-2-etilhexanoato, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc.-butalo, permaleinato de terc.-butilo, perisobutirato de terc.-butilo, perpivalato de terc.-butilo, peroctoato de terc.-butilo, perbenzoato de terc.-butilo, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de hidrógeno, azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina) y dihidrocloruro de azobis(2-amidinopropano). Los iniciadores se utilizan, por ejemplo, en cantidades de hasta 2,0 % en peso, en relación a los monómeros a polimerizar. En general, los iniciadores se utilizan en cantidades entre 1,0 y 1,5 % en peso, en relación a los monómeros a polimerizar.

15 Para obtener las dispersiones de polímeros acordes a la invención, se dispone, por ejemplo, en un reactor que se puede calentar y equipado con un dispositivo mezclador, una solución acuosa del almidón desintegrado descrito anteriormente y, al menos, 30 % en peso de la cantidad de iniciadores necesaria. La cantidad de iniciadores en el preparado es de, como máximo, 90 % en peso, en general, de no más de 60 % en peso de la cantidad necesaria para la polimerización de los monómeros. El almidón desintegrado provoca una buena dispersión de los monómeros y una estabilización de los polímeros de partículas finas obtenidos. En el caso de la polimerización por emulsión se lleva a cabo un injerto, al menos parcial, del almidón desintegrado, de esa manera incorporado de manera fija al polímero obtenido.

20 Para contribuir con la dispersión de los monómeros en el medio acuoso, se pueden utilizar los coloides protectores y/o emulsionantes usualmente utilizados como agentes de dispersión. Una descripción exhaustiva de coloides protectores adecuados se encuentran en Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de química orgánica), tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares), Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se pueden utilizar sustancias de acción superficial cuya masa molar M_w en general se halla por debajo de 2000, mientras que la masa molar M_w de los coloides protectores puede alcanzar los 50000.

30 Los emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados C_8 a C_{36} con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono, di y tri-alkuilfenoles C_4 - a C_{12} etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metales alcalinos de dialquilésteres de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y de amonio de alquilsulfatos C_8 a C_{12} , sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquilsulfónicos C_{12} a C_{18} y sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos C_9 a C_{18} . En el caso de que se utilicen emulsionantes y/o los coloides protectores como coadyuvantes para la dispersión de monómeros, las cantidades utilizadas son de, por ejemplo, 0,1 a 5 % en peso, en relación a los monómeros.

35 La preparación puede contener, además, una siembra de poliestireno, es decir, una dispersión acuosa de poliestireno fino con un diámetro de partículas de 20 a 40 nm.

40 Para modificar las características de los polímeros, se puede llevar a cabo la polimerización por emulsión, eventualmente, en presencia de, al menos, un regulador de polimerización. Ejemplos de reguladores de polimerización son compuestos orgánicos que contienen azufre en forma ligada, como dodecilmercaptano, tiodiglicol, etiltioetanol, di-n- butilsulfuro, di-n-octilsulfuro, difenilsulfuro, diisopropildisulfuro, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropan- 1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiourea. Otros reguladores de polimerización son los aldehídos como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, ácidos orgánicos como ácido fórmico, formiato de sodio o formiato de amonio, alcoholes como, especialmente, isopropanol, así como compuestos fosfóricos como hipofosfita de sodio. En el caso de que se utilice un regulador en la concentración, la cantidad agregada respectiva es, por ejemplo, de 0,01 a 5, preferentemente, de 0,1 a 1 % en peso en relación a los monómeros utilizados en la polimerización. Los reguladores se dosifican en la preparación, preferentemente, junto con los monómeros. Sin embargo, también pueden estar presentes parcialmente o completamente en la preparación.

50 La polimerización por emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso. En este caso puede tratarse de, por ejemplo, agua completamente desmineralizada o también de mezclas de agua y un disolvente miscible, como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Para polimerizar los monómeros, primero se prepara una solución acuosa del almidón desintegrado. Dicha solución puede contener, eventualmente, un coloide protector y/o un emulsionante en forma disuelta, así como, eventualmente, una siembra de poliestireno. La solución acuosa utilizada como preparación se calienta preferentemente a la temperatura en la cual se desea llevar a cabo la polimerización de los monómeros o a una temperatura que se encuentre, por ejemplo, 5 a 20 °C por debajo de la temperatura de polimerización, antes de agregar al menos el 30 % de la cantidad necesaria de iniciador a la preparación. Tan pronto como se alcanza la respectiva temperatura de polimerización deseada o dentro de un lapso de tiempo de 1 a 15 minutos, preferentemente, de 5 a 15 minutos tras alcanzar la temperatura de polimerización, se comienza la dosificación de los monómeros. Pueden ser bombeados al reactor, por ejemplo, en forma continua, dentro de, por ejemplo, 60

minutos a 10 horas, en general, dentro de 2 a 4 horas. También es posible una adición escalonada de los monómeros.

5 En un modo de realización preferido del procedimiento acorde a la invención, se dispone 3 a 10 % en peso de la cantidad total de los monómeros a polimerizar en el reactor, junto con los componentes mencionados, y se calienta el contenido del reactor hasta alcanzar la temperatura de polimerización, asimismo, al menos 30 % en peso de la cantidad de iniciador se agrega poco antes de alcanzar la temperatura de polimerización, y luego se dosifican los monómeros restantes como se describe anteriormente. Tras finalizar la polimerización se puede agregar eventualmente otro iniciador y llevar a cabo una polimerización posterior a una temperatura igual, inferior o superior que en la polimerización principal. Para completar la reacción de polimerización, en la mayoría de los casos es suficiente agitar la mezcla de reacción tras la adición de todos los monómeros durante 1 a 3 horas más a la temperatura de polimerización.

10 El valor de pH de la polimerización puede ser de, por ejemplo 1 a 5. Tras la polimerización se regula el valor del pH, por ejemplo, en un valor de entre 6 y 7. Se obtienen dispersiones acuosas prácticamente libres de coágulos. La cantidad de coágulos se halla en el rango de ppm y es, como podemos observar en los ejemplos de 8 a 25 ppm.

15 Se obtiene una dispersión acuosa cuyas partículas presentan un diámetro medio de 80 a 150 nm. El diámetro medio de las partículas de polímeros se determinó a través de la dispersión de luz dinámica en una dispersión de polímeros acuosa al 0,005 a 0,01 % en peso a 23 °C mediante un Autosizer IIC de Malvern Instruments, Inglaterra. Las indicaciones se remiten respectivamente al promedio de evaluación de cumulantes (cumulant z-average) de la función de autocorrelación acorde a la norma ISO 13321.

20 En un modo de realización, la proporción de sustancias sólidas de la dispersión de polímeros acuosa es de más del 55 % en peso, por ejemplo, de, al menos, 60 % en peso. Una correspondiente proporción de sustancias sólidas puede llevarse a cabo, por ejemplo, a través de una regulación correspondiente de la cantidad de agua y/o de monómeros utilizada en la polimerización por emulsión.

25 En un modo de realización, la copolimerización por emulsión se lleva a cabo sin emulsionantes y/o sin utilizar siembra de polímeros.

30 Las dispersiones acuosas de polímeros acordes a la invención se utilizan como sustancia aglutinante, adhesivo, aprestos para fibras o para la obtención de coberturas. Preferentemente se utilizan como sustancia aglutinante en masas de recubrimiento de papel. Las masas de recubrimiento de papel contienen usualmente al menos un pigmento dispersado en agua y una sustancia aglutinante orgánica, por ejemplo, una dispersión de polímeros sobre la base de un copolímero de estireno y acrilato carboxilado (Acronal® S 728 de BASF SA, Ludwigshafen). En el caso de 100 partes en peso de un pigmento inorgánico se utilizan, por ejemplo, 5 a 25 partes en peso de una sustancia aglutinante orgánica. Papeles revestidos con la masa de recubrimiento de papel que contienen las dispersiones acuosas de polímeros acordes a la invención poseen una elevada resistencia al repelado. Las dispersiones acordes a la invención otorgan a la masa de recubrimiento de papel una mayor fuerza aglutinante que las dispersiones de polímeros conocidas comparables, véase el ejemplo de comparación 1.

35 Las dispersiones acuosas de polímeros acordes a la invención pueden ser utilizadas, además, como aprestos. Son adecuadas tanto como aprestos de fibras textiles como así también como aprestos de fibras minerales, especialmente, fibras de vidrio. Debido a su buena adherencia se pueden utilizar asimismo como adhesivo y para la fabricación de coberturas.

40 Ejemplos

Salvo que no se indique lo contrario, los porcentajes en los ejemplos siempre son porcentajes en peso.

45 La proporción de sustancias sólidas se determina secando una cantidad definida de la respectiva dispersión acuosa de copolimerización (aprox. 5 g) a 140 °C en un armario de secado hasta alcanzar una constante en peso. Se llevaron a cabo dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor medio de los resultados de ambas mediciones.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo acorde a DIN 53765, mediante un equipo DSC820, Serie TA8000 de Mettler-Toledo Int. Inc.

La cantidad de coagulados en la dispersión se refiere a las partículas cuyo diámetro es mayor que >45 µm. Se determinó filtrando la dispersión acabada a través de un tamiz con un diámetro de poros conocido.

50 El diámetro medio de las partículas de polímeros se determinó a través de la dispersión de luz dinámica en una dispersión de polímeros acuosa al 0,005 a 0,01 % en peso a 23 °C mediante un Autosizer IIC de Malvern

Instruments, Inglaterra. Se indica el promedio de evaluación de cumulantes (cumulant z-average) de la función de autocorrelación (norma ISO 13321).

La viscosidad intrínseca η_i se determinó acorde a DIN EN.1628 a una temperatura de 23 °C.

En los ejemplos se utilizaron las siguientes sustancias de aplicación:

- 5 Emulsionante A: Arilsulfonato (Disponil® LDPS 20 de Cognis)

Almidón desintegrado A: Maltodextrina acuosa al 67 %, usual en el mercado, con una viscosidad intrínseca η_i de 0,052 dl/g

Ejemplo 1

- 10 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 710 g de agua desionizada, 41 g de una siembra acuosa de poliestireno al 33 % (tamaño de partículas 30 nm), 16 partes en peso del emulsionante A y 806 g de almidón desintegrado A. Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm). Tan pronto como se alcanzó la temperatura de 85 °C, se agregaron 129 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso. Tras 10 minutos se comenzó a dosificar simultáneamente la cantidad total de alimentación 1 A y de alimentación 1 B que se realizó en el transcurso de 360 minutos y la alimentación 2, en el transcurso de 390 Minuten, de manera continua y manteniendo iguales los flujo de masas. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa de la alimentación 1A y de la alimentación 1 B poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar dos horas más el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,5 y se distendió el recipiente a presión a presión atmosférica. El coagulado formado se separó de la dispersión a través de la filtración por un tamiz (malla de 100 micrómetros).
- 15
- 20

Alimentación 1A

mezcla homogénea de

664 g de agua desionizada

- 25 12 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacónico

Alimentación 1B

mezcla homogénea de

- 30 1 026 g de estireno

21 g de dodecilmercaptano terciario

793 g de butadieno

Alimentación 2:

360 g de una solución acuosa al 3,5 % en peso de persulfato de sodio

- 35 La dispersión acuosa obtenida (D1) presentó una proporción de sustancias sólidas de 52 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 23 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea de los polímeros se determinó en 10 °C y el tamaño de partículas en 141 nm.

Ejemplo 2

En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 712 g de agua desionizada, 41 g de una siembra acuosa de poliestireno al 33 % (tamaño de partículas 30 nm con 16 partes en peso del emulsionante Disponil® LDPS 20 de Cognis) y 806 g de una maltodextrina al 67 % en peso (Roclys C1967S, Roquette) y, respectivamente, 5 % en peso de las alimentaciones 1A y 1 B. Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm), y tan pronto como se alcanzó la temperatura de 85 °C, se agregaron 128 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso. Tras 10 minutos se comenzó a dosificar simultáneamente la cantidad total de alimentación 1 A y de alimentación 1 B que se realizó en el transcurso de 360 minutos y la alimentación 2, en el transcurso de 390 Minuten, de manera continua y manteniendo iguales los flujos de masa. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa de la alimentación 1A y de la alimentación 1 B poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar dos horas más el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,5 y se distendió el recipiente a presión a presión atmosférica.

Alimentación 1A

15 mezcla homogénea de

664 g de agua desionizada

12 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacónico

20 Alimentación 1B

mezcla homogénea de

1 026 g de estireno

22 g de dodecilmercaptano terciario

793 g de butadieno

25 Alimentación 2:

360 g de una solución acuosa al 3,5 % en peso de persulfato de sodio

La dispersión acuosa obtenida (D2) presentó una proporción de sustancias sólidas de 51 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 13 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea se determinó en 11 °C y el tamaño de partículas en 126 nm.

30 **Ejemplo 3**

En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 712 g de agua desionizada, 806 g de almidón desintegrado A y, respectivamente, 5 % en peso de las alimentaciones 1A y 1 B. Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm), y tan pronto como se alcanzó la temperatura de 85 °C, se agregaron 129 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso. Tras 10 minutos se comenzó a dosificar simultáneamente la cantidad total de alimentación 1 A y de alimentación 1 B que se realizó en el transcurso de 360 minutos y la alimentación 2, en el transcurso de 390 Minuten, de manera continua y manteniendo iguales los flujos de masa. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa de la alimentación 1A y de la alimentación 1 B poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar dos horas más el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,5 y se distendió el recipiente a presión a presión atmosférica.

Alimentación 1A

mezcla homogénea de

671 g de agua desionizada

12 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio

72 g de ácido acrílico

5 9 g de ácido itacónico

Alimentación 1B

mezcla homogénea de

1 026 g de estireno

21 g de dodecilmercaptano terciario

10 693 g de butadieno

Alimentación 2:

360 g de una solución acuosa al 3,5 % en peso de persulfato de sodio

15 La dispersión acuosa obtenida (D3) presentó una proporción de sustancias sólidas de 52 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 21 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea se determinó en 10 °C y el tamaño de partículas en 127 nm.

Ejemplo 4

20 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 710 g de agua desionizada, 42 g de una siembra acuosa de poliestireno al 33 % (tamaño de partículas 30 nm con 16 partes en peso del emulsionante Disponil® LDPS 20 de Cognis) y 806 g de una maltodextrina al 67 % en peso (Roclys C1967S, Roquette). Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm), y tan pronto como se alcanzó la temperatura de 85 °C, se agregaron 77 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso. Tras 10 minutos se comenzó a dosificar simultáneamente la cantidad total de alimentación 1 A y de alimentación 1 B, que se realizó en el transcurso de 360 minutos, de manera continua y manteniendo iguales los flujos de masa. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa de la alimentación 1A y de la alimentación 1 B poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar dos horas más el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,5 y se distendió el recipiente a presión a presión atmosférica.

Alimentación 1A

30 mezcla homogénea de

710 g de agua desionizada

12 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacónico

35 Alimentación 1B

mezcla homogénea de

1 026 g de estireno

22 g de dodecilmercaptano terciario

693 g de butadieno

Alimentación 2:

360 g de una solución acuosa al 3,5 % en peso de persulfato de sodio

- 5 La dispersión acuosa obtenida (D4) presentó una proporción de sustancias sólidas de 50 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 10 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea se determinó en 9 °C y el tamaño de partículas en 145 nm.

Ejemplo 5

- 10 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 643 g de agua desionizada, 537 g de almidón desintegrado A y, respectivamente, 5 % en peso de las alimentaciones 1A y 1 B. Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm), y tan pronto como se alcanzó la temperatura de 85 °C, se agregaron 129 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso. Tras 10 minutos se comenzó a dosificar simultáneamente la
- 15 cantidad restante (respectivamente, 95 %) de alimentación 1 A, alimentación 1 B y alimentación 2, en el transcurso de 390 Minuten, de manera continua y manteniendo iguales los flujos de masa. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa de la alimentación 1A y de la alimentación 1 B poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar dos horas más el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,5 y se distendió el recipiente a presión a presión atmosférica.

- 20 Alimentación 1A

mezcla homogénea de

642 g de agua desionizada

12 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio

72 g de ácido acrílico

- 25 9 g de ácido itacónico

Alimentación 1B

mezcla homogénea de

1 026 g de estireno

22 g de dodecilmercaptano terciario

- 30 693 g de butadieno

Alimentación 2:

360 g de una solución acuosa al 3,5 % en peso de persulfato de sodio

- 35 La dispersión acuosa obtenida (D5) presentó una proporción de sustancias sólidas de 51 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 8 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea se determinó en 10 °C y el tamaño de partículas en 137 nm.

El ejemplo de comparación 1 es análogo al ejemplo 6 de la memoria WO-A-99/09251

Almidón desintegrado B: Hidroxietil almidón, desintegrados acorde a las indicaciones en WO 99/09251, proporción de sustancias sólidas: 38,2 % en peso.

Polimerización

5 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 2 030g del almidón desintegrado B. Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm). Tan pronto como se alcanzó la temperatura de 90 °C, se agregaron 5 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 3,5 % en peso. Tras 5 minutos se comenzó a dosificar simultáneamente la alimentación 1 y la alimentación 2, en el transcurso de 480 Minuten, de manera continua y manteniendo iguales los flujos de masas. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar una hora adicional el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,2 y se distendió el recipiente a presión a presión atmosférica.

10 Alimentación 1:

mezcla homogénea de

484 g de estireno

342 g de butadieno

Alimentación 2:

15 170 g de una solución acuosa al 3,5 % en peso de persulfato de sodio

La dispersión acuosa obtenida (VD1) presentó una proporción de sustancias sólidas de 49 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 500 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea se determinó en 8 °C y el tamaño de partículas en 138 nm.

Ejemplo 6

20 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 564 g de agua desionizada y 895 g de almidón desintegrado A. Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm), y tan pronto como se alcanzó la temperatura de 85 °C, se agregaron 143 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso. Luego se comenzó a dosificar simultáneamente la cantidad total de alimentación 1 A y de alimentación 1 B, que se realizó en
25 el transcurso de 360 minutos, y de la alimentación 2, en un lapso de 390 minutos, de manera continua y manteniendo iguales los flujos de masas. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa de la alimentación 1 A y de la alimentación 1 B poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar dos horas más el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,5 y se distendió el recipiente a presión
30 a presión atmosférica.

Alimentación 1 A

mezcla homogénea de

450 g de agua desionizada

8 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio

35 60 g de ácido acrílico

20 g de ácido itacónico

Alimentación 1 B

mezcla homogénea de

1.140 g de estireno

40 24 g de dodecilmercaptano terciario

780 g de butadieno

Alimentación 2:

142 g de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio

5 La dispersión acuosa obtenida (D6) presentó una proporción de sustancias sólidas de 60 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 18 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea se determinó en 6 °C y el tamaño de partículas en 140 nm.

Ejemplo 7

10 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 3 dispositivos de dosificación, se dispusieron, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 643 g de agua desionizada y 761 g de almidón desintegrado A. Posteriormente se calentó a 90 °C el contenido del reactor bajo agitación (180 rpm), y tan pronto como se alcanzó la temperatura de 85 °C, se agregaron 122 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso. Luego se comenzó a dosificar simultáneamente la cantidad total de alimentación 1 A y de alimentación 1 B, que se realizó en el transcurso de 360 minutos, y de la alimentación 2, en un lapso de 390 minutos, de manera continua y manteniendo iguales los flujos de masas. A lo largo de todo el tiempo de dosificación se homogeneizaron los flujos de masa de la alimentación 1 A y de la alimentación 1 B poco antes de ingresar al reactor. Posteriormente se dejó reaccionar dos horas más el contenido del reactor a 90 °C. Luego éste se refrigeró hasta alcanzar la temperatura ambiente, con Na-OH acuoso al 15 % en peso se reguló el valor del pH en 6,5 y se distendió el recipiente a presión a presión atmosférica.

Alimentación 1A

mezcla homogénea de

20 976 g de agua desionizada

51 g de ácido acrílico

17 g de ácido itacónico

Alimentación 1B

mezcla homogénea de

25 969 g de estireno

15 g de dodecilmercaptano terciario

663 g de butadieno

Alimentación 2:

122 g de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio

30 La dispersión acuosa obtenida (D7) presentó una proporción de sustancias sólidas de 50 % en peso, en relación al peso total de la dispersión acuosa y contenía 7 ppm de coagulado. La temperatura de transición vítrea se determinó en 7 °C y el tamaño de partículas en 138 nm.

Las dispersiones acuosas de polímeros obtenidas acorde a los ejemplos 1 a 7 y el ejemplo de comparación 1 se utilizaron como sustancia aglutinante para masas de recubrimiento de papel.

35 Obtención de masa de recubrimiento de papel

Preparación del recubrimiento

La preparación del recubrimiento se realiza en un agregado mezclador (Deliteur), al cual se agregaron sucesivamente los componentes individuales. Los pigmentos se agregaron en forma previamente dispersada (slurry).

Los demás componentes se agregaron tras los pigmentos, en donde el orden de corresponde al indicado en la receta de la pintura.

La regulación de la proporción final de sustancias sólidas se realizó agregando agua.

Recubrimiento en la instalación piloto

- 5 El recubrimiento descrito se aplicó en la instalación piloto de BASF sobre un papel crudo, no recubierto y libre de madera. Se seleccionaron los siguientes parámetros de de procedimiento:

Receta del recubrimiento: 70 partes de carbonato fino

30 partes de arcilla fina

10 partes de aglutinante para recubrimiento

- 10 0,5 partes de coadyuvantes reológicos (CMC)

Datos del recubrimiento: proporción de sustancias sólidas 66 %

viscosidad low shear (Brookfield RVT, husillo 4, 100 rpm)

1200 - 1500 mPas

Viscosidad high shear

- 15 (Thermo-Haake RS 600)

consultar la tabla

Procedimiento de aplicación: Procedimiento de aplicación por hoja

Los papeles recubiertos luego fueron calandrados (90°C, 300 m/min, 200 kn/m de presión sobre la línea) y se cortaron en un formato de impresión adecuado para la siguiente prueba de offset.

- 20 Determinación de la presión de la hoja sobre el recorrido de prensado en mm ver tabla

Papel crudo: libre de madera, 70 g/m²

Cantidad de aplicación: Ambas caras, 10 g/m² respect.

Secado mediante aire caliente y radiador IR hasta alcanzar 4,5 % de resto de humedad

Determinación de la cantidad de partículas de repelado (partículas/cm²)

- 25 Los papeles se imprimieron en una máquina de offset de 4 colores con una conformación especial de impresión de prueba (KCL pick print test). Como medida de la resistencia al offset de los papeles se tomó la cantidad de partículas repeladas de la superficie que se almacenaron en un paño de goma. Se realizó visualmente un recuento de las partículas. Cuanto menor es la cantidad de partículas, más adecuado es el papel para la impresión en offset.

Prueba de offset (prueba de laboratorio)

- 30 Se recortaron muestras de un tamaño de 240 x 46 mm en dirección longitudinal de los papeles a evaluar. Se aplicó una cantidad correspondiente de tinta de impresión sobre un rodillo monocromo y se lo dejó correr un minuto. Luego se aplicó una plancha de impresión y se pintó durante 30 s.

La velocidad de impresión fue de 1 m/s. Una tira de papel impresa se colocó nuevamente en un soporte de prueba de impresión en la posición inicial. Tras un tiempo determinado se reinició el proceso de impresión sin cambiar la plancha de impresión. Este procedimiento se reiteró varias veces.

- 35

Tras cada paso de impresión se evaluó visualmente el repelado de la cara impresa de la tira de papel. En la tabla se indica la cantidad de pasos hasta el primer repelado. Cuanto mayor sea la cantidad de pasadas hasta que se inicia

el repelado, mejor será la adecuación del papel a la impresión de offset. Determinación de la viscosidad de las masas de recubrimiento de papel en el caso de cizallamiento elevado

La viscosidad de las masa de recubrimiento de papel se midió con un viscosímetro Haake con una gradiente de cizallamiento de 100 000/s y a una temperatura de 23 °C . La indicación de la viscosidad es en mPa.s.

- 5 En la tabla se indica la viscosidad de la masa de recubrimiento de papel en el caso de cizallamiento elevado, la presión de la racleta de la máquina piloto en mm el recorrido de prensado y le adherencia, caracterizados por los pasos de offset y la cantidad de partículas de repelado/ cm² Tabla

Dispersión	Viscosidad con cizallamiento elevado [mPa.s]	Presión de la racleta en mm Recorrido de prensado	Pasadas de offset	Máquina de prensado partículas/cm ²
D1	26	7	5	4
D2	24	7	5	8
D3	25	6,8	5	10
D4	25	7	5	7
D5 :	25	6,7	5	7
D6:	26	7	5	6
D7 :	25	6,9	5	4
VD1	No se puede medir	7	1	2000

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados de compuestos vinilaromáticos y dienos alifáticos conjugados, caracterizadas porque presentan un tamaño medio de partículas de 80 a 150 nm y se pueden obtener a través de la copolimerización por emulsión de iniciación radical de

(a) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un compuesto vinilaromático,

5 (b) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un dieno alifático conjugado,

(c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturado etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

10 en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso, en un medio acuoso, en presencia de, al menos, un almidón desintegrado con una viscosidad intrínseca η_i de menos de 0,07 dl/g, utilizando, al menos 0,9 % en peso, en relación a la cantidad total de monómeros utilizada, de iniciadores seleccionados entre peroxodisulfatos, peroxosulfatos, azoiniciadores, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno, en donde al menos 30 % en peso de los iniciadores se disponen junto con el almidón desintegrado en el medio acuoso, y los monómeros, así como los iniciadores restantes son dosificados a este preparado en condiciones de polimerización.

15 2. Dispersiones acuosas de polímeros acordes a la reivindicación 1, **caracterizadas porque** se pueden obtener a través de la copolimerización por emulsión de iniciación radical, en donde se disponen en el medio acuoso 3 a 10 % en peso del total de monómeros a polimerizar.

20 3. Dispersiones acuosas de polímeros acordes a la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** en la copolimerización por emulsión se utiliza un almidón nativo desintegrado con una viscosidad intrínseca η_i de 0,02 a 0,06 dl/g.

4. Dispersiones acuosas de polímeros acordes a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** en la copolimerización por emulsión se utilizan

(a) 19,9 a 80 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

(b) 19,9 a 80 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

25 (c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso.

5. Dispersiones acuosas de polímeros acordes a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** en la copolimerización por emulsión se utilizan

30 (a) 25 a 70 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

(b) 25 a 70 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

(c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso.

35 6. Dispersiones acuosas de polímeros acordes a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** en la copolimerización por emulsión se utilizan 15 a 60 partes en peso de un almidón desintegrado por cada 100 partes en peso de monómeros.

7. Dispersiones acuosas de polímeros acordes a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas porque** la proporción de sustancias sólidas es mayor que 55 % en peso.

8. Dispersiones acuosas de polímeros acordes a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** la copolimerización por emulsión se lleva a cabo sin emulsionantes y/o sin utilizar siembra de polímeros.

5 9. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros sobre la base de copolimerizados de compuestos vinil aromáticos y dienos alifáticos conjugados a través de la copolimerización de los monómeros en el medio acuoso en presencia de un almidón desintegrado y de iniciadores que conforman radicales, **caracterizado porque** en la copolimerización por emulsión de iniciación radical se utilizan

(a) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un compuesto vinil aromático,

(b) 19,9 a 80 partes en peso de, al menos, un dieno alifático conjugado,

(c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturado etilénicamente y

10 (d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso, se utiliza un almidón desintegrado con una viscosidad intrínseca η_i de menos de 0,07 dl/g y, al menos 0,9 % en peso, en relación a la cantidad total de monómeros utilizada, de iniciadores seleccionados entre peroxodisulfatos, peroxosulfatos, azoiniciadores, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno, en donde al menos 30 % en peso de los iniciadores se disponen junto con el almidón desintegrado en el medio acuoso, y los monómeros, así como los iniciadores restantes, son dosificados a este preparado en condiciones de polimerización.

15

10. Procedimiento acorde a la reivindicación 9, **caracterizado porque** se disponen en el medio acuoso 3 a 10 % en peso del total de monómeros a polimerizar.

20 11. Procedimiento acorde a la reivindicación 9 o 10, **caracterizado porque** en la copolimerización por emulsión se utiliza un almidón nativo desintegrado con una viscosidad intrínseca η_i de 0,02 a 0,06 dl/g.

12. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** en la copolimerización por emulsión se utilizan

(a) 19,9 a 80 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

(b) 19,9 a 80 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

25 (c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso.

13. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado porque** en la copolimerización por emulsión se utilizan

30 (a) 25 a 70 partes en peso de estireno y/o metilestireno,

(b) 25 a 70 partes en peso de butadieno-1,3 y/o isopreno,

(c) 0,1 a 10 partes en peso de, al menos, un ácido insaturados etilénicamente y

(d) 0 a 20 partes en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado adicional,

en donde la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) alcanza siempre el 100 % en peso.

35 14. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado porque** en la copolimerización por emulsión se utiliza como componente (c) de la mezcla de monómeros el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido vinilsulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, sales alcalinas o de amonio de dichos ácidos así como mezclas de los ácidos y/o sales.

15. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 9 a 14, **caracterizado porque** en la copolimerización por emulsión se utilizan 15 a 60 partes en peso de un almidón desintegrado por cada 100 partes en peso de monómeros.
- 5 16. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 9 a 15, **caracterizado porque** como iniciador se utilizan persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de sodio y/o peroxodisulfato de amonio.
17. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 9 a 16, **caracterizadas porque** la copolimerización por emulsión se lleva a cabo sin emulsionantes y/o sin utilizar siembra de polímeros.
- 10 18. Utilización de las dispersiones acuosas de polímeros acordes a una de las reivindicaciones 1 a 8 como sustancia aglutinante, adhesivo, aprestos para fibras o para la obtención de coberturas.
19. Utilización de las dispersiones acuosas de polímeros acordes a la reivindicación 18 como aglutinante en masa de recubrimiento de papel.
20. Masa de recubrimiento de papel que contiene, al menos, un pigmentos dispersado en agua y una dispersión acuosa de polímeros acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8 como sustancia aglutinante.