

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 607**

51 Int. Cl.:

D21H 21/16 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 2/28 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010 E 10724434 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2438097**

54 Título: **Dispersiones de polímeros, acuosas, catiónicas, de partículas finas, métodos para su preparación y uso de las mismas**

30 Prioridad:

04.06.2009 EP 09161929

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SONG, ANJA y
KERN, HOLGER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 405 607 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 de polímeros, acuosas, catiónicas, de partículas finas, métodos para su preparación y uso de las mismas.

5 La invención se refiere a dispersiones de polímeros, acuosas, catiónicas, de partículas finas, que pueden obtenerse mediante una polimerización de dos etapas; en la primera etapa de polimerización se prepara un pre-polímero en calidad de agente dispersante y a continuación se realiza una polimerización por emulsión en una solución acuosa de este pre-polímero en presencia de monómeros etilénicamente insaturados; se refiere a métodos para su preparación y uso de las mismas en calidad de agente de encolado para papel, cartulina y cartón.

10 De la DE 24 52 585 A1 se conocen dispersiones de copolímero que pueden obtenerse mediante una polimerización en fase acuosa, de dos etapas, en cuyo caso primero se copolimeriza en fase acuosa un copolímero de un monómero que contiene grupos ácidos y de un monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo amino terciario o cuaternario o un grupo heterocíclico que contiene un nitrógeno y luego sigue copolimerizando agregándose estireno y/o acrilonitrilo y opcionalmente (met)acrilatos así como opcionalmente otros monómeros olefinicamente insaturados y se completa la polimerización. Las dispersiones de polímero preparadas de esta
15 manera se usan como agente de encolado para papel.

De la DE 24 54 397 A1 se conocen dispersiones de copolímero, acuosas, que pueden prepararse mediante copolimerización por emulsión de monómeros olefinicamente insaturados en presencia de coloides de protección/dispersantes, poliméricos, catiónicos. Para este propósito se sintetiza un pre-polímero mediante polimerización en
20 solución de monómeros etilénicamente insaturados, hidrófugos, que contienen nitrógenos cuaternarios o terciarios, en solventes miscibles con agua, preferentemente alcoholes o acetona. Después de adicionar agua y ácido fórmico, a fin de protonizar grupos terciarios de amino, a continuación, en la fase acuosa del prepolímero, se copolimerizan monómeros hidrófugos como estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos y/o butadieno, opcionalmente con hasta 10 % en peso de ácidos carboxílicos α,β -monoolefinicamente insaturados, a la manera de una polimerización por emulsión. Los monómeros se seleccionan de tal modo que la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra
25 entre -15 y +60 °C. Las dispersiones obtenidas de esta manera se usan como producto de recubrimiento para papel, cuero o estructuras textiles laminadas y como agente de encolado para papel.

En la EP 0 051 144 A1 se describen dispersiones de polímeros, acuosas, anfóteras, de partículas finas, que se preparan mediante una polimerización de dos etapas. En la primera etapa de la preparación se sintetiza un prepolímero de bajo peso molecular, en un solvente miscible con agua, en una copolimerización en solución, en
30 cuyo caso la mezcla usada de monómeros, además de otros monómeros, tiene 0,5 moles a 1,5 moles de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado respectivamente por mol de un monómero que contiene nitrógeno, el cual tiene un grupo amino y/o un grupos amino cuaternario. El prepolímero se dispersa a continuación en agua y en una polimerización en emulsión reacciona con monómeros etilénicamente insaturados, no iónicos, usando iniciadores hidrosolubles usuales. Las dispersiones obtenidas se usan como agentes de encolado de composiciones y
35 superficies para papel.

De la EP 0 058 313 A1 son conocidos agentes de encolado para papel que pueden obtenerse preparando primero un terpolímero catiónico hidrosoluble constituido por acrilato y/o acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, estireno y acrilonitrilo mediante polimerización en solución en un alcohol. Después de una reacción subsiguiente de
40 cuaternización deben cuaternizarse al menos 10 % de los grupos N,N-dimetilamino contenidos y los restantes se presentan protonizados. Este terpolímero se emplea como emulsionante durante la polimerización por emulsión, iniciada por radicales libres después de esto, de acrilonitrilo / metacrilonitrilo y (met)acrilatos.

En la US 4,659,431 se describe un agente de encolado catiónico para papel que también se prepara según un método de dos etapas. Primero se prepara un terpolímero polimerizando una mezcla de monómeros constituida por acrilato y/o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, estireno y acrilonitrilo a la manera de una polimerización en
45 solución en alcohol. Después se cuaternizan al menos 10 % de los grupos de N,N-dimetilamino, mientras los restantes se presentan en forma protonizada. El terpolímero se usa como emulsionante en la polimerización por emulsión, iniciada por radicales libres, de una mezcla de monómeros que contiene hasta 90 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, 5 a 95 % en peso de estireno y 5 a 95 % en peso (met)acrilatos.

De la EP 1 180 527 A1 se conocen dispersiones de polímero acuosas, catiónicas, de partículas finas, las cuales se usan como agente de encolado para masas y superficies para el papel. La preparación de la dispersión se efectúa también en un proceso de dos fases en el que primero en un ácido carboxílico saturado de C₁ a C₆ se sintetiza un polímero en solución, el cual a continuación se emplea en una polimerización por emulsión de estireno asimismo
50 sustituido y de un (met)acrilato. La polimerización por emulsión se realiza usando iniciadores hidrosolubles, usuales, por ejemplo peróxidos junto con sistemas redox.

De la WO 05/121195 A1 se conocen otras dispersiones de polímero, acuosas, anfóteras, de partículas finas, que son adecuadas como agentes de encolado para papel, cartón y cartulina. Estas dispersiones también se preparan en un proceso de dos etapas. Primero se prepara un pre-polímero a partir de un (met)acrilato y/o (met)acrilamida con un grupo amino libre, protonizado y/o cuaternizado, un estireno también sustituido, opcionalmente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos así como opcionalmente un monómero no iónico, etilénicamente insaturado distinto del primero. Una solución acuosa del prepolímero obtenido de esta manera se somete a continuación a una polimerización por emulsión con al menos un monómero no iónico, etilénicamente insaturado. Este, al menos uno, monómero etilénicamente insaturado puede ser un estireno opcionalmente sustituido, un (met)acrilatos de C₁ a C₁₈ y opcionalmente monómeros no iónicos, etilénicamente insaturados, diferentes del primero.

WO 08/071690 A1 describe una dispersión de polímero, catiónica, de partículas finas, que también se emplea como agente de encolado para papel, cartón y cartulina. En el proceso de dos etapas primero se prepara un pre-polímero de un (met)acrilato, un estireno opcionalmente sustituido, opcionalmente acrilonitrilo o (met)acrilonitrilo, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o anhídrido de ácido carboxílico y opcionalmente un monómero etilénicamente insaturado, distinto de éste. Una solución acuosa del prepolímero reacciona a continuación en una polimerización por emulsión con acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, un acrilato o metacrilato de C₁ a C₄, un acrilato o metacrilato de C₆ a C₁₄ y opcionalmente monómeros no iónicos distintos de éstos.

Sin embargo existe la necesidad continua en el industria del papel de nuevos, más efectivos, agentes de encolado de composiciones y superficies para la preparación de papel, cartón y cartulina.

Por lo tanto, el objetivo fundamental de la presente invención era proporcionar otras dispersiones de polímero que tuvieran una efectividad mejorada como agentes de encolado para papel, respecto de las dispersiones de polímero conocidas.

El objetivo se resuelve de acuerdo con la invención con dispersiones de polímero acuosas, catiónicas, de partículas finas, que pueden obtenerse mediante polimerización por emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en una solución acuosa de un prepolímero catiónico como dispersante, en cuyo caso primero el prepolímero catiónico en presencia de iniciadores de polimerización polimerizando

a) 15 a 40 % en peso de una mezcla de al menos dos (met)acrilatos diferentes que tienen respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario, y/o (met)acrilamidas, las cuales portan respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario,

b) 40 a 85 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

c) 0,5 a 5 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y

d) 0 a 20 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, distinto de (b),

en cuyo caso la suma de (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % en peso,

en una polimerización en solución en un solvente parcial o completamente miscible con agua, luego la solución/dispersión del prepolímero se mezcla con agua y a continuación, en la solución acuosa del prepolímero se realiza una polimerización por emulsión en presencia de iniciadores de polimerización de una mezcla de monómeros de

(i) 0 a 29 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(ii) 50 a 100 % en peso de al menos un (met)acrilatos de C₁ a C₁₈,

(iii) 0 a 30 % en peso de al menos un éster vinílico de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀ lineales o ramificados y

(iv) 0 a 30 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, distinto de (i), (ii) y (iii),

En cuyo caso la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 % en peso,

y la polimerización en solución y/o la polimerización por emulsión se realiza en presencia de 0 a 10 % en peso de al menos un regulador de polimerización.

La cantidad molar de los monómeros (a) catiónicos y/o básicos, que se incorporan al prepolímero es obviamente siempre más alta que la cantidad de los monómeros aniónicos (c), para que el prepolímero sea catiónico.

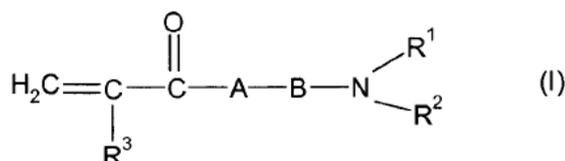
El prepolímero catiónico que funge como dispersante o coloide de protección para la polimerización por emulsión, se prepara en una primera etapa de la polimerización. Este es un polímero en solución que puede almacenarse opcionalmente por un tiempo más largo. Usualmente se usa inmediatamente después de su preparación en la segunda etapa de la polimerización en calidad de agente dispersante.

- 5 El prepolímero catiónico puede obtenerse polimerizando las mezclas de monómeros arriba mencionadas (a), (b), (c) y opcionalmente (d) en presencia de al menos un iniciador de polimerización.

- 10 Para la preparación del prepolímero, como monómeros del grupo (a) se usa una mezcla de al menos dos (met)acrilatos diferentes, catiónicos o básicos que tienen respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario, y/o diversas (met)acrilamidas, catiónicas o básicas, que portan respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario. Obviamente, pueden usarse tanto solo mezclas de al menos dos (met)acrilatos diferentes, como también de al menos dos (met)acrilamidas diferentes. También es posible que se use una mezcla de al menos un (met)acrilato y al menos una (met)acrilamida.

El prepolímero que se prepara en la primera etapa de polimerización contiene en calidad de componente (a) monómeros que contienen nitrógeno los cuales portan un grupo amino y/o un grupo amonio cuaternario.

- 15 Compuestos de este tipo con un grupo amino son aquellos de la fórmula general (I):



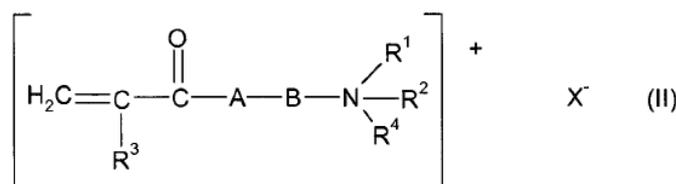
En la que

A = O, NH,

B = C_nH_{2n}, donde n = un número entero en el rango de 1 a 8,

- 20 R¹, R² = C_mH_{2m+1}, m = un número entero en el rango de 1 a 4 y R³ = H, CH₃.

Los compuestos con grupos amonio cuaternarios pueden caracterizarse con ayuda de la siguiente fórmula (II):



en la que

X⁻ = OH⁻, Cl⁻, Br⁻, CH₃-OSO₃⁻,

- 25 R⁴ = C_mH_{2m+1}, m = un número entero en el rango de 1 a 4, y

Los demás sustituyentes tienen el significado mencionado anteriormente.

- 30 Los compuestos de la fórmula (II) por lo regular se denominan monómeros catiónicos, los compuestos de la fórmula (I) se denominan monómeros básicos. Monómeros básicos, etilénicamente insaturados son, por ejemplo, acrilatos y metacrilatos de aminoalcoholes, por ejemplo acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, metacrilato de N,N-dimetilaminopropilo, acrilato de N,N-dibutilaminopropilo, metacrilato de N,N-dibutilaminopropilo, acrilato de N,N-dimetilaminoneopentilo, derivados de la acrilamida o metacrilamida que contienen grupos amino, como N,N-dimetilaminoetilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilmetacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida y N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida.

Los compuestos cuaternarios de la fórmula (II) se obtienen haciendo reaccionar los monómeros básicos de la fórmula (I) con agentes de cuaternización conocidos, por ejemplo con cloruro de metilo, cloruro de bencilo, cloruro de etilo, bromuro de butilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo o epíclorhidrina. Estos monómeros pierden su carácter básico en la forma cuaternaria. Como ejemplos pueden mencionarse: acrilato de N,N,N-trimetilamonioetilo, cloruro – metacrilato de N,N,N-trimetilamonioetilo, cloruro de N,N,N-trimetilamonioetilmetacrilamida, cloruro de N,N,N-trimetilamonioetilmetacrilamida, cloruro de N,N,N-trimetilamonioetilmetacrilamida, así como los metosulfatos y sulfatos correspondientes.

Preferentemente, se seleccionan los monómeros del grupo (a) de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, se emplean respectivamente en forma de la sal con al menos un ácido mineral o ácido carboxílico y/o en forma cuaternario. El agente de cuaternización tomado en cuenta es cloruro de metilo.

Los monómeros del grupo (a) durante la preparación del prepolímeros se emplean en una cantidad de 15 a 40 % en peso, preferentemente de 20 a 35 % en peso, respecto de la mezcla de monómeros (a) a (d).

Para la preparación del prepolímero como monómeros del grupo (b) se usan estirenos opcionalmente sustituidos tales como estireno, α -metilestireno o etilestireno. Los monómeros del grupo (b) están contenidos en la mezcla de monómeros de (a) a (d) hasta 40 a 70 % en peso, preferentemente en 50 a 70 % en peso.

Ejemplos de monómeros del grupo (c) son ácidos carboxílicos de C₃-C₆ etilénicamente insaturados tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido etacrílico, ácido crotonico, monoésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como maleinato de monometilo, fumarato de monometilo, maleinato de monoetilo, fumarato de monoetilo, maleinato de monopropilo, fumarato de monopropilo, maleinato de mono-n-butilo y fumarato de mono-n-butilo así como ácidos estirenocarboxílicos y anhídridos etilénicamente insaturados anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Dependiendo del contenido de agua del solvente empleado en la primera etapa de polimerización se hidrolizan los grupos de anhídrido de los monómeros en grupos carboxilo. Los grupos anhídrido se hidrolizan en cada caso antes de la segunda etapa de polimerización si es que la solución de polímero obtenida en la primera etapa de polimerización se diluye con agua. Además, como monómeros (c) son adecuados los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico y de ácido fosfónico tales como ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y ácido vinilfosfónico. Los monómeros que contienen grupos ácidos pueden emplearse en forma de los grupos ácidos libres, así como en forma parcial o completamente neutralizada con bases de metales alcalinos, bases de metales alcalino-térreos, amoniaco y/o aminas. Para neutralización de los grupos ácidos de los monómeros se usa, por ejemplo, lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio, soda, hidrocbonato de sodio, amoniaco, trimetilamina, trietilamina, morfolina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina o dietilentriamina. Obviamente, también es posible emplear dos o más bases como agente de neutralización. De este grupo de monómeros se usan preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico o mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico en cualquier proporción. Los monómeros del grupo (c) están contenidos en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, preferentemente 0,7 a 3,5 % en peso en la mezcla de monómeros de (a) a (d).

Las mezclas de monómeros usadas para la preparación del prepolímero pueden contener opcionalmente monómeros (d) no iónicos, etilénicamente insaturados, que son diferentes de los monómeros (b). Ejemplos de tales monómeros son amidas como, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida y N-etilmetacrilamida; compuestos de vinilo como el acetato de vinilo, propionato de vinilo o vinilformamida; (met)acrilatos de C₁ a C₁₈ como, por ejemplo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, n-, iso- y acrilato de ter.-butilo, metacrilato de n-, iso y ter.-butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de n-decilo, metacrilato de decilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo o ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico que se han preparado mediante reacción de al menos una unidad de óxido de etileno, por ejemplo metacrilato de hidroxietilo o monometacrilato de dietilenglicol. Obviamente, también es posible usar mezclas de los monómeros mencionados. Si se usan los monómeros del grupo (d), entonces éstos están contenidos en una cantidad de hasta 20 % en peso, la mayoría de los casos en una cantidad de hasta 10 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros (a) a (d) en la mezcla de monómeros.

La suma de los datos en % en peso para los monómeros (a) a (d) es siempre de 100.

Se prefieren dispersiones de polímero, catiónicas, de partículas finas, donde el prepolímero catiónico puede obtenerse polimerizando de

(a) 15 a 40 % en peso de una mezcla de al menos dos compuestos seleccionados de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato y N,N-dimetilaminoetilacrilato,

(b) 40 a 85 % en peso de estireno, y

(c) 0,5 a 5 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

5 En la primera etapa de polimerización, se polimerizan los monómeros (a) a (d) a la manera de una polimerización en solución en un solvente parcial a completamente miscible con agua que puede contener hasta 15 % en peso de agua. Preferentemente se emplean solventes prácticamente anhidros. Los solventes contienen, en la mayoría de los casos, hasta cerca de 1 % en peso de agua. Ejemplos de solventes adecuados son ácidos carboxílicos de C₁ a C₃ como ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, alcoholes como metanol, etanol, propanol e isopropanol, cetonas como acetona y metiletilcetona, amidas como dimetilformamida así como dimetilsulfóxido, carbonatos como carbonato de propileno o de etileno y tetrahidrofurano. Si se emplean solventes desprovistos de grupos ácidos, se neutralizan los monómeros (c) que contienen grupos ácidos preferentemente antes de la polimerización. En la primera etapa de polimerización se usa preferentemente ácido fórmico anhidro, ácido acético anhidro o isopropanol. Los demás participantes de la reacción también se emplean entonces preferiblemente en forma anhidra.

15 La polimerización en solución en la primera etapa de polimerización se efectúa en presencia de Iniciadores de polimerización que forman radicales en las condiciones de polimerización, a temperaturas en el rango de 20 a 160 °C, preferentemente 60 a 120 °C. Si la temperatura de polimerización debe encontrarse por encima del punto de ebullición del solvente empleado, la polimerización se realiza a presión elevada, por ejemplo, en una autoclave equipada con un agitador. Se usan preferentemente aquellos iniciadores que se disuelven en los solventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo dinitrilo de ácido azoisobutírico, peroctoato de ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, peróxido de benzoilo, perpivalato de ter.-butilo, peróxido de laurilo, peróxido de di-ter.-butilo, hidroperóxido de ter.-butilo, así como peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de cationes de metales pesados como, por ejemplo, cationes de hierro, cerio o manganeso.

20 Los monómeros en la primera etapa de polimerización se emplean en una cantidad tal, respecto del solvente, que se obtienen soluciones de polímero con un contenido de polímero de 15 a 70 % en peso, preferentemente 30 a 65 % en peso. Los polímeros son preferentemente solubles hasta la transparencia en el solvente orgánico parcial a totalmente miscible con agua. Los polímeros en solución preparados en la primera etapa se utilizan como agentes de dispersión / coloides de protección o eventualmente como semilla para la siguiente polimerización en emulsión. Para esto se requiere adicionar agua a la solución del prepolímero o introducir la solución de polímero a agua. Se obtiene una solución acuosa de polímero que también puede contener fracciones dispersas (solución coloidal), de la cual puede retirarse por destilación a presión reducida el solvente parcial a totalmente miscible en agua.

25 Los prepolímeros catiónicos preparados en la primera etapa tienen una masa molecular relativamente baja, por ejemplo M_w de 1000 a 100000, preferentemente 5000 a 50000 (determinada mediante dispersión de luz). La determinación de la distribución de peso molecular y del peso molecular promedio en masa puede realizarse mediante métodos conocidos por el especialista como, por ejemplo, cromatografía de permeación de gel, dispersión de luz o ultracentrifugación.

35 La concentración del polímero en solución preparado en la primera etapa de polimerización en la solución de polímero mezclada con agua es, por ejemplo, de 2 a 35, preferentemente de 15 a 25 % en peso. La solución del prepolímero mezclada con agua se usa luego en la segunda etapa de la polimerización como carga previa o emulsionante/coloide de protección o eventualmente como semilla para la polimerización por emulsión.

En la solución acuosa del prepolímero, en una segunda etapa de polimerización se efectúa la preparación del polímero de emulsión. Para esto se polimeriza una mezcla de monómeros de

40 (i) 0 a 29 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(ii) 50 a 100 % en peso de al menos un (met)acrilato de C₁ a C₁₈,

(iii) 0 a 30 % en peso de al menos un éster de vinilo de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀, lineales o ramificados y

(iv) 0 a 30 % en peso de un monómero no iónico, distinto de los monómeros (i), (ii) y (iii),

donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 % en peso.

45 Los monómeros del grupo (i) corresponden a aquellos del grupo (b) del prepolímero catiónico.

50 A los monómeros del grupo (ii) pertenecen (met)acrilatos de C₁ a C₁₈-alcoholes. Monómeros (ii) son, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec.-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de ter.-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de decilo, acrilato de dodecilo, acrilato de tetradecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de sec.-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter.-butilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de

decilo, metacrilato de dodecilo y metacrilato de tetradecilo. De este grupo de monómeros se emplean preferentemente acrilato de n-butilo y acrilato de ter.-butilo, respectivamente solos o en mezclas cualesquiera. En tales mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de ter.-butilo la proporción de peso es usualmente de 3:1 a 1:3. Pero también se consideran acrilato de etilhexilo y metacrilato de etilhexilo.

- 5 Monómeros del grupo (iii) son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀ lineales o ramificados. Ácidos carboxílicos de este tipo son saturados y no ramificados, como el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico (ácido hexanoico), ácido heptanoico, ácido caprílico (ácido octanoico), ácido pelargónico, ácido cáprico (ácido decanoico), ácido undecanoico, ácido laurico (ácido dodecanoico), ácido tridecanoico, ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido cerotínico, ácido melísico (ácido triacontanoico). De acuerdo con la invención, también son adecuados ácidos carboxílicos, saturados, ramificados como, por ejemplo, ácido isobutírico, ácido isovalérico (ácido 3-metilbutírico) y ácido tuberculoesteárico así como ácidos carboxílicos saturados, fuertemente ramificados. Estos últimos son conocidos por el término ácidos versáticos como, por ejemplo, ácido piválico, ácido neohexanoico, ácido neoheptanoico, ácido neooctanoico, ácido neononanoico y ácido neodecanoico. Ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀, lineales o ramificados, adecuados son, por ejemplo, laurato y estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de vinilo de ácido versático, acetato de vinilo, ésteres de vinilo de ácido propilheptanoico, ésteres de vinilo de ácido neodecanoico (VeoVa® 10 de la empresa Hexion Specialty Chemicals), ésteres de vinilo de ácido neononanoico (VeoVa® 9 de Hexion Specialty Chemicals) así como pelargonato de vinilo.
- 10
- 15
- 20 Como monómeros del grupo (iv) son adecuados, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-alquil(de C₁ a C₁₈)acrilamidas, N-alquil(de C₁ a C₁₈)metacrilamidas, N-vinilamidas, éteres vinílicos de alquilo de C₁ a C₁₈, ésteres hidroxialquílicos así como ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con polialquilenglicoles de C₂-C₄.

25 A los monómeros del grupo (iv) pertenecen además los monómeros monoetilénicamente insaturados ya mencionados en el literal (a), los cuales tienen al menos un grupo amino protonizable en el medio acuoso y/o un grupo amonio cuaternario.

Además, como monómeros (iv) también pueden emplearse monómeros con acción reticulante. Ejemplos de tales reticulantes son butanodioldiacrilato, butanodioldimetacrilato, hexanodioldiacrilato, hexanodioldimetacrilato, glicol diacrilato, glicol dimetacrilato, trimetilolpropano triacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato, pentaeritritol triacrilato, pentaeritritol tetraacrilato, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes dihídricos alcoxilados, divinilurea y/o diolefinas conjugadas como butadieno o isopreno.

30

Según el propósito de aplicación, los monómeros del grupo (iv) también pueden comprender los llamados monómeros funcionales, es decir monómeros que además de un doble enlace C=C polimerizable también tienen además un grupo funcional reactivo, por ejemplo un grupo oxirano, un grupo carbonilo reactivo, por ejemplo un grupo acetoacetilo, un grupo isocianato, un grupo N-hidroximetilo, un grupo N-alcoximetilo, un grupo trialkilsililo, un grupo trialkoxisililo u otro grupo reactivo respecto de los nucleófilos.

35

Se prefiere una mezcla de monómeros de

- (i) 0 a 29 % en peso de estireno,
- (ii) 71 a 100 % en peso de acrilato de n-butilo, acrilato de ter.-butilo o mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de ter.-butilo en proporción de peso de 3:1 a 1:3.
- 40

La polimerización de los monómeros (i), (ii), opcionalmente (iii) y opcionalmente (iv) se efectúa según el método de una polimerización por emulsión, es decir que los monómeros a polimerizarse se presentan en la mezcla de polimerización como una emulsión acuosa. Para estabilizar las emulsiones de monómeros se usan los polímeros catiónicos descritos arriba.

45 La polimerización por emulsión se efectúa en la mayoría de los casos en el rango de temperatura de 40 a 150, preferentemente 60 a 90 °C en presencia de cantidades usuales de iniciadores de polimerización preferentemente hidrosolubles. En la mayoría de los casos se emplean 0,2 a 4, preferentemente 0,5 a 2 % en peso de al menos un iniciador, respecto de los monómeros a polimerizar. Como iniciadores se toman en consideración, por ejemplo, compuestos azoicos, peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, peróxidos inorgánicos y sistemas rédox como combinaciones de peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico o hidroperóxido de ter.-butilo y ácido ascórbico. Para la activación, los sistemas rédox pueden contener, además, cationes de metales pesados tales como iones de cerio-, manganeso- o hierro-(II).

50

Durante la polimerización por emulsión los monómeros pueden dosificarse directamente a la carga previa o pueden introducirse en forma de una emulsión o miniemulsión acuosa a la mezcla de polimerización. A fin de emulsionar los monómeros en agua, puede utilizarse, por ejemplo, una parte de prepolímero diluido con agua de la primera etapa de polimerización como emulsionante o se emulsionan los monómeros con ayuda de emulsionantes usuales no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros en agua.

Los emulsionantes usuales se emplean solo opcionalmente. Las cantidades aplicadas son, por ejemplo, 0,05 a 3 % en peso y se encuentran preferentemente en el rango de 0,5 a 2 % en peso. Los emulsionantes usuales están descritos en detalle en la literatura, véase, por ejemplo, M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, Third Edition, Synapse Information Resources, Inc.. Ejemplos de emulsionantes usuales son los productos de reacción de alcoholes monohídricos de cadena larga (alcoholes de C₁₀ a C₂₂) con 4 a 50 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno por mol de alcohol o fenoles etoxilados o alcoholes alcoxilados esterificados con ácido sulfúrico, que en la mayoría de los casos se usan en forma neutralizada con lejías de metal alcalino. Otros emulsionantes usuales son, por ejemplo, alquilsulfonatos de sodio, alquilsulfatos de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, sulfosuccinatos, sales de amonio cuaternarias, sales de alquilbencilamonio, tales como cloruros de dimetil- alquil (de C₁₂ a C₁₈)bencilamonio, sales de amina grasa primarias, secundarias y terciarias, compuestos de amidoaminas cuaternarios, sales de alquilpiridinio, sales de alquilimidazolinio y sales de alquioxazolinio. Sin embargo, preferiblemente no se emplean emulsionantes.

La dosificación de los monómeros para realizar la polimerización por emulsión puede efectuarse en tal caso de manera continua o discontinua. Al usar una mezcla de monómeros la dosificación de los monómeros puede efectuarse como mezcla o por separado, o a la manera de un procedimiento por etapas o gradientes. En tal caso, la adición puede efectuarse de modo uniforme o no uniforme con una tasa de dosificación cambiante durante el periodo de dosificación, es decir con una velocidad de dosificación cambiante. Adicionando una cantidad parcial del monómero a la solución/dispersión acuosas de la mezcla inicial que contiene prepolímero, la dosificación es posible por medio de un procedimiento de hinchazón.

En una modalidad preferida de la presente invención la polimerización en solución y/o la polimerización por emulsión se realizan en presencia de reguladores de polimerización. Reguladores adecuados son, por ejemplo, mercaptanos como etilmercaptano, n-butilmercaptano, ter.-butilmercaptano, n-dodecilmercaptano o ter.-dodecilmercaptano, ácido tioglicólico o tetrabromuro de carbono. Además, son adecuados reguladores de la clase de los terpenos, preferible de la clase de los terpenos monocíclicos y particularmente preferidos del grupo de los mentadienos. Entre los reguladores mencionados del grupo de los mentadienos se prefiere muy particularmente terpinoleno. En caso de usarse reguladores de polimerización, las cantidades de regulador son, por ejemplo, de 0,1 a 10 % en peso, preferidas de 0,5 a 5 % en peso.

El pH de la mezcla de reacción se encuentra en la segunda etapa de polimerización, por ejemplo, en el rango de 1 a 5, en la mayoría de los casos es de 2 a 4.

A fin de retirar los monómeros residuales en la mayor medida posible de la dispersión de polímero, después de completar la propia polimerización se realiza de manera conveniente una post-polimerización. Para esto, a la dispersión de polímero después de terminar la polimerización principal, se adiciona, por ejemplo, un iniciador del grupo de peróxido de hidrógeno, peróxidos, hidroperóxidos y/o iniciadores azoicos. La combinación de los iniciadores con agentes de reducción adecuados como, por ejemplo, ácido ascórbico o bisulfito de sodio, también es posible. E prefieren iniciadores solubles en aceite, de difícil disolución en agua, por ejemplo peróxidos orgánicos usuales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-ter.-butilo, hidroperóxido de ter.-butilo, hidroperóxido de cumilo o peróxido-carbonato de bisciclohexilo. Para la post-polimerización se calienta la mezcla de reacción, por ejemplo a una temperatura que corresponde a la temperatura a la que fue realizada la polimerización principal o que se encuentra hasta 20 °C, preferentemente hasta 10 °C más bajo. La polimerización principal se finaliza cuando el iniciador de polimerización se ha consumido o la conversión de monómeros es, por ejemplo, de al menos 98 %, preferentemente de al menos 99,5 %. Para la post-polimerización se emplea preferentemente hidroperóxido de ter.-butilo. La polimerización se realiza, por ejemplo, en un rango de temperatura de 40 a 110 °C, la mayoría de los casos de 50 a 105 °C.

En la segunda etapa de polimerización se obtienen dispersiones acuosas de polímero, de partículas finas, que tienen propiedades catiónicas debido a la composición del prepolímero. La granulometría promedio de las partículas dispersadas es, por ejemplo, de 5 a 250 nm, preferentemente <100 nm, particularmente preferible de 10 a 60 nm. La granulometría promedio puede determinarse mediante métodos conocidos al especialista tales como, por ejemplo, espectroscopia de correlación de láser, ultracentrifugación o CHDF. Otra medida para la granulometría de las partículas dispersadas es el valor TL. Para la determinación del valor TL (transmitancia de luz) se mide respectivamente la dispersión de polímero a estudiarse en formulación acuosa al 0,1 % en peso en una cubeta con una longitud de borde de 2,5 cm con luz de longitud de onda 600 nm. De los valores de medición puede calcularse la granulometría (tamaño de partícula) promedio, compárese B. Verner, M. Bárta, B. Sedláček, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles, Praga 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1.

ES 2 405 607 T3

La concentración de polímero de las dispersiones acuosas durante la polimerización por emulsión es, por ejemplo, de 15 a 45, preferentemente de 25 a 35 % en peso.

5 También es objeto de la invención un método para la preparación de las dispersiones de polímero, acuosas, catiónicas, de partículas finas, descritas arriba, que pueden obtenerse mediante polimerización por emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en una solución acuosa de un prepolímero catiónico como agente de dispersión, en cuyo caso primero se prepara el prepolímero catiónico en presencia de iniciadores de polimerización polimerizando

10 (a) 15 a 40 % en peso de una mezcla de al menos dos (met)acrilatos diferentes que tienen respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario, y/o (met)acrilamidas, que portan respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario,

(b) 40 a 85 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(c) 0,5 a 5 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y

(d) 0 a 20 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, distinto de (b),

Donde la suma de (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % en peso,

15 En una polimerización en solución en un solvente parcial a totalmente miscible con agua; la solución/dispersión del prepolímero se mezcla luego con agua y a continuación, en la solución acuosa del prepolímero se realiza una polimerización por emulsión, en presencia de iniciadores de polimerización, de una mezcla de monómeros de

(i) 0 a 29 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(ii) 50 a 100 % en peso de al menos un (met)acrilato de C_1 a C_{18} ,

20 (iii) 0 a 30 % en peso de al menos un éster de vinilo de ácidos carboxílicos de C_1 - C_{30} , lineales o ramificados y

(iv) 0 a 30 % en peso al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, diferente de (i), (ii) y (iii),

donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 % en peso,

y la polimerización en solución y/o polimerización por emulsión se realiza en presencia de 0 a 10 % en peso de al menos un regulador de polimerización.

25 Las dispersiones de polímero, acuosas, catiónicas, de partículas finas, arriba descritas, se usan como agente de encolado para papel, cartón y cartulina. Pueden usarse para la producción de todos los tipos de papel, por ejemplo papeles para escritura e impresión, así como para papeles para empacar y papeles para envasar líquidos. Son adecuados en tal caso, principalmente para el encolado de superficies de los productos de papel. En tal caso, las dispersiones de la invención pueden procesarse mediante todos los métodos de proceso adecuados en el encolado de superficies, aunque también pueden emplearse para el encolado de masas. Para la aplicación como agente de encolado se diluyen las dispersiones acuosas de polímero adicionando agua, en la mayoría de los casos, hasta un contenido de polímero de, por ejemplo, 0,05 a 5 % en peso. La cantidad de dispersión de polímero depende del grado de encolado deseado de los papeles o productos de papel que van a ser dotados. Tales soluciones de preparación pueden contener opcionalmente otras sustancias, por ejemplo, almidón, tintes, abrillantadores ópticos, biocidas, solidificantes para papel, fijadores, antiespumantes, agentes retenedores y/o agentes de drenaje.

30

35

La dispersión de agente de encolado puede aplicarse a papel, cartón o cartulina por medio de una presa de cola u otros equipos de aplicación tales como prensa de película, *speedsizer* (todillo de prensa) o *gate-roll* (estucadora con rodillo regulador). La cantidad de polímero que se aplica a la superficie de productos de papel es, por ejemplo, de 0,005 a 1,0 g/m², preferentemente de 0,01 a 0,5 g/m².

40 Las dispersiones de polímero de la invención muestran, incluso a una muy baja dosificación, un excelente efecto de encolado sobre todos los papeles producidos con diferentes tipos de fibras de madera de árboles de agujas, no blanqueada, madera de árboles de fronda no blanqueada, madera dura no blanqueada, madera de árboles de agujas blanqueada, madera de árboles de fronda blanqueada, madera dura blanqueada, fibras de destintado (*deinking*) o mezclas de diversos tipos de fibras. Además, las dispersiones de la invención muestran una muy buena compatibilidad con los almidones usuales, por ejemplo almidón de patata, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de yuca. Además, las dispersiones de la invención muestran una completa formación de encolado inmediatamente después de la producción y secado de la banda de papel.

45

La invención se ilustra con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, no limitantes.

Ejemplos

Los datos de porcentajes en los ejemplos significan porcentaje en peso siempre que del contexto no se desprenda otra cosa.

5 Ejemplo 1

En un matraz de 2 litros de fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna, se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó en una atmósfera de nitrógeno a 105 °C. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 10 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 55 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómero, se inició la alimentación de 8,8 g de peroctoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y durante 60 min. La mezcla de reacción fue post-polimerizada a continuación a 105 °C por 60 min.

La composición homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua completamente desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10 % en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después, a 80 °C se dosificó una mezcla de 40 g de estireno y 225 g de acrilato de ter.-butilo durante un tiempo de 120 min. Simultáneamente se adicionaron en una alimentación separada 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación se polimerizaron posteriormente por 30 min y se enfría a 70°C. A continuación se adicionaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso y sigue revolviéndose por 20 min. Se efectuó una nueva adición de 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso. Después la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 20 min. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua completamente desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 30,4 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 92,2 %.

25 Ejemplo 2

En un matraz de 2 litros de fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna, se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (Ácido acético glacial) y se calentaron bajo atmósfera de nitrógeno a 105 °C. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 10 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 55 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómero se inició la alimentación de 8,8 g de peroctoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua completamente desmineralizada. Después de adicionar 1.5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después, a 80 °C se dosificó una mezcla de 40 g de estireno y 225 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron en una alimentación separada 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se polimerizó posteriormente por 30 min. A continuación se adicionaron 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso. Después, durante 5 min se dosificaron 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso. A continuación siguió revolviéndose la mezcla de reacción por 30 min, en cuyo caso se enfrió a 70 °C. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 30,3 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 93,7 %.

45 Ejemplo 3

En un matraz de 2 litros, con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 10 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 55 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 5 g de ácido acrílico así como 2,5 g de terpinoleno en un lapso de 45 min a 105°C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroctoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción a continuación se polimerizó posteriormente a 105 °C por 60 min.

La composición homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10 % en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después se dosificó a 80 °C una mezcla de 40 g de estireno y 225 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron en una alimentación separada 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se polimerizó posteriormente por 30 min. A continuación se adicionaron 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso. Después se dosificaron durante 5 min 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso. Después la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 30 min, en cuyo caso se enfrió a 70 °C. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 29,1 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 85,8 %.

Ejemplo 4

En un matraz de 2 litros con fondo plano con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron durante 60 min 165 g de estireno, 10 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 55 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10 % en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno durante 30 min a 80 °C. Después se dosificó a 80 °C una mezcla de 40 g de estireno, 225 g de acrilato de ter.-butilo así como 2,5 g de terpinoleno por un lapso de 120 min. Simultáneamente, en una alimentación separada, se adicionaron 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación del iniciador se polimerizó por 30 min. A continuación se adicionaron 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso. Después se dosificaron durante 5 min 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso. Después la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 30 min, y se enfrió a 70 °C. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 26,5 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 86,7 %.

Ejemplo 5

En un matraz de 2 litros con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 155 g de estireno, 55 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 10 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada y a continuación se enfrió a 75 °C. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 5 g de una solución de agente de reducción al 20 % en peso (Brüggolit® FF6 de Brüggemann) se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 75 °C. Después se efectuó la adición de 35 g de estireno e inmediatamente inició la alimentación de monómeros constituida por una mezcla de 20 g de estireno y 220 g de acrilato de ter.-butilo y se dosificó por un lapso de 120 min. Paralelo a esto se adicionaron 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min en una alimentación separada. Después de finalizar la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 60 min. A continuación se adicionaron 5 g de una solución de agente de reducción al 20 % en peso (Brüggolit® FF6 de Brüggemann) así como 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) y siguió revolviéndose por 30 min. A continuación se adicionaron de nuevo 5 g de la solución de agente de reducción al 20 % en peso (Brüggolit® FF6 de Brüggemann), siguió revolviéndose por 30 min y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 30,3 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 91,1 % en peso.

Ejemplo 6

En un matraz de 2 litros con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 30 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 5 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 30 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después, a 80 °C se dosificó una mezcla de 40 g de estireno y 225 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron en una alimentación separada 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 30 min. A continuación se adicionaron 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso. Después se dosificaron durante 5 min 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso. Después la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 30 min, y se enfrió a 70 °C. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 30,3 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 93,7 %.

Ejemplo 7

En un matraz de 2 litros con fondo plano con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 30 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 5 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 30 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 5 g de ácido acrílico así como 2,5 g de terpinoleno en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después se dosificó a 80 °C una mezcla de 40 g de estireno y 225 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron en una alimentación separada 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 30 min. A continuación se adicionaron 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso. Después se dosificaron, durante 5 min, 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso. Después, la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 30 min, y se enfrió a 70 °C. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 28,6 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 82,5 %.

Ejemplo 8

En un matraz de 2 litros con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 30 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 5 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 30 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10 % en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después, a 80 °C se dosificó una mezcla de 40 g de estireno, 225 g de acrilato de ter.-butilo así como 2,5 g de terpinoleno por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron, en una alimentación separada, 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se

5 post-polimerizó por 30 min. A continuación se adicionaron 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso. Después se dosificaron durante 5 min 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 30 min, y se enfrió a 70 °C. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 26,5 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 88,4 %.

Ejemplo 9

10 En un matraz de 2 litros con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna, se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 30 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 5 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 30 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros, se inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

15 La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después se dosificó a 80 °C una mezcla de 40 g de estireno, 225 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron, en una alimentación separada, 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 30 min. A continuación se adicionaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Después se adicionaron nuevamente 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 29,9 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 84, 8%.

Ejemplo 10

30 En un matraz de 2 litros, con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 30 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 5 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 30 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

35 La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5% durante 30 min a 80 °C. Después se dosificó a 80 °C una mezcla de 53 g de estireno y 212 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente, en una alimentación separada, se adicionaron 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 30 min. A continuación se adicionaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Después nuevamente se agregaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE) así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 30,4 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 82,4 %.

Ejemplo 11

50 En un matraz de 2 litros, con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 165 g de estireno, 10 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 55 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de

isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

5 La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después, a 80 °C se dosificó una mezcla de 53 g de estireno y 212 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron, en una alimentación separada, 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación del iniciador se post-polimerizó por 30 min y se enfrió a 70°C. A continuación se adicionaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Nuevamente se efectuó una adición de 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10 %. Después la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 20 min. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE), así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

15 Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 29,8 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 93,1 %.

Ejemplo 12

20 En un matraz de 2 litros con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 155 g de estireno, 30 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 5 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 30 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros, inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

25 La masa homogénea de polímero se mezcló luego a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después se dosificó a 80 °C una mezcla de 55 g de estireno y 220 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron, en una alimentación separada, 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 30 min. 30 A continuación se adicionaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Después nuevamente se agregaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE), así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

35 Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 31,3 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 74,6 %.

Ejemplo 13

40 En un matraz de 2 litros, con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 155 g de estireno, 10 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 55 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 60 min.

45 La masa homogénea de polímero se mezcló a 85 °C con 870 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10 % en peso y 10 g de solución de ácido ascórbico al 10% en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min a 80 °C. Después se dosificó a 80 °C una mezcla de 55 g de estireno y 220 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron, en una alimentación separada, 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar de la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 30 min y se enfrió a 70 °C. A continuación se adicionaron 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso y siguió revolviéndose por 20 min. Se efectuó una nueva adición de 10 g de una solución de ácido ascórbico al 10% en peso. Después la mezcla de reacción siguió revolviéndose por 20 min. Para terminar se adicionaron 5 g de un antiespumante usual en el comercio (Afranil® T de BASF SE), así como 65 g de agua desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 30,4 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 72,6 %.

Ejemplo de comparación 1, de acuerdo con el ejemplo 6 de WO 05/121195 A1

5 En un matraz de 2 litros, con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 133 g de estireno, 57 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 30 min.

10 La masa homogénea de polímero se mezcló a 60 °C durante 30 min con 971,5 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 7,5 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 1 % en peso y 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso, se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min. Después, a 60 °C se dosificó una mezcla de 119,2 g de estireno y 119,2 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron, en una alimentación separada, 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar de la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 60 min a 60 °C y la mezcla de reacción se enfrió a continuación.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 26,5 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 87,5 %.

Ejemplo de comparación 2, de acuerdo con el ejemplo 8 de WO 05/121195 A1

20 En un matraz de 2 litros, con fondo plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético anhidro (ácido acético glacial) y se calentó a 105 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Revolviendo se dosificaron 133 g de estireno, 57 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo así como 5 g de ácido acrílico en un lapso de 45 min a 105 °C. Simultáneamente con la alimentación de monómeros inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,2 g de isopropanol y se dosificó durante 60 min. La mezcla de reacción se post-polimerizó a continuación a 105 °C por 30 min.

25 La masa homogénea de polímero se mezcló a continuación a 60 °C durante 30 min con 971,5 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 7,5 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 1 % en peso y 5 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % en peso se adicionaron 20 g de solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso durante 30 min. Después se dosificó a 60 °C una mezcla de 119,2 g de estireno y 119,2 g de acrilato de ter.-butilo por un lapso de 120 min. Simultáneamente se adicionaron, en una alimentación separada, 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso en un lapso de 150 min. Después de finalizar la alimentación de iniciador se post-polimerizó por 60 min a 60 °C y la mezcla de reacción se enfrió a continuación.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas, con un contenido de sólidos de 30,9 % en peso y un valor TL (0,1 %) de 56,6 %.

35 Ensayos de aplicación técnica de las dispersiones de polímero obtenidas de acuerdo con los ejemplos y los ejemplos de comparación

40 Para el ensayo de aplicación industrial de la actividad de encolado de superficies, las dispersiones de la invención, así como las dispersiones de comparación, se aplicaron por medio de una prensa de encolar de laboratorio sobre el papel de prueba (100 % de papel reciclable, 80 g/m² de masa plana, sin encolar). Una solución acuosa de un almidón de maíz degradado se ajustó a la concentración deseada. A la solución de almidón se dosificaron luego las dispersiones a ensayarse de modo que el líquido de baño para la prensa de encolar contenía 60 g/l de un almidón de maíz degradado así como 0,1 - 1,5 g/l de las dispersiones.

45 La acción de encolado de las dispersiones que se habían obtenido según los ejemplos 1-13 así como a los ejemplos de comparación 1 y 2, se determinó a continuación por la aplicación superficial sobre el papel de prueba no encolado. Para esto se pasó el papel dos veces por la prensa de encolar, en cuyo caso se logró en promedio un incremento del peso de aproximadamente 65 %.

El secamiento de los papeles encolados superficialmente se efectuó en un cilindro de secado a 90 °C. A continuación los papeles se mantuvieron en una habitación climatizada (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire), antes de haber determinado el grado de encolado.

50 Para determinar el grado de encolado de los papeles encolados superficialmente se determinaron el valor Cobb60 así como el valor Cobb120 según DIN 53 132. Como valor Cobb60 se define la absorción de agua de la hoja de

ES 2 405 607 T3

papel en g/m^2 después de un contacto con agua y un tiempo de contacto de 60 s (o 120 s a un valor Cobb120). Cuanto más bajo es el valor Cobb, tanto mejor es el efecto de encolado de la dispersión empleado. Los resultados de ensayo se recopilan en la siguiente tabla.

Tabla

Cantidad de aplicación [g/l]	Valor Cobb ₆₀ [g/m^2]			Valor Cobb ₁₂₀ [g/m^2]
	0,6	0,8	1,1	1,1
Ejemplo 1	51	32	28	44
Ejemplo 2	39	34	29	43
Ejemplo 3	40	35	30	44
Ejemplo 4	45	30	29	48
Ejemplo 5	111	70	28	46
Ejemplo 6	116	82	32	40
Ejemplo 7	76	35	29	47
Ejemplo 8	83	38	28	46
Ejemplo 9	112	96	40	57
Ejemplo 10	48	33	27	34
Ejemplo 11	41	29	26	33
Ejemplo 12	40	30	27	40
Ejemplo 13	47	29	25	34
Ejemplo de comparación 1	140	120	110	126
Ejemplo de comparación 2	140	125	62	126

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersiones de polímero acuosas, catiónicas, de partículas finas, con partículas dispersadas de una granulometría (tamaño de partícula) promedio de 5 a 250 nm, las cuales pueden obtenerse mediante polimerización por emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en una solución acuosa de un prepolímero catiónico en calidad de dispersante, **caracterizadas porque** primero se produce el prepolímero catiónico en presencia de iniciadores de polimerización polimerizando
- (a) 15 a 40 % en peso de una mezcla de al menos dos (met)acrilatos diferentes que tienen respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario, y/o (met)acrilamidas que portan respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario,
- 10 (b) 40 a 85 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (c) 0,5 a 5 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y
- (d) 0 a 20 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, distinto de (b),
- 15 donde la suma de (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % en peso, en una polimerización en solución en un solvente parcial o totalmente miscible con agua, la solución/dispersión del prepolímero se mezcla luego con agua, y porque a continuación en la solución acuosa del prepolímero se realiza una polimerización por emulsión en presencia de iniciadores de polimerización de una mezcla de monómeros de
- (i) 0 a 29 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (ii) 50 a 100 % en peso de al menos un (met)acrilato de C₁ a C₁₈,
- (iii) 0 a 30 % en peso de al menos un éster vinílico de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀ lineales o ramificados y
- 20 (iv) 0 a 30 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, diferente de (i), (ii) y (iii),
- donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 % en peso, y la polimerización en solución y/o polimerización por emulsión se realiza opcionalmente en presencia de 0 a 10 % en peso de al menos un regulador de polimerización.
2. Dispersión de polímero acuosa, catiónica, de partículas finas según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el prepolímero catiónico puede obtenerse polimerizando de
- 25 (a) 15 a 40 % en peso de una mezcla de al menos dos compuestos seleccionados de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
- (b) 40 a 85 % en peso de estireno, y
- (c) 0,5 a 5 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
3. Dispersión de polímero acuosa, catiónica, de partículas finas, según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** en la segunda etapa de polimerización una mezcla de monómeros de
- 30 (i) 0 a 29 % en peso de estireno,
- (ii) 71 a 100 % en peso de acrilato de n-butilo, acrilato de ter.-butilo o mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de ter.-butilo en proporción de peso de 3:1 a 1:3 se somete a la polimerización por emulsión.
- 35 4. Dispersión de polímero acuosa, catiónica, de partículas finas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** la polimerización en solución y/o la polimerización por emulsión se realiza en presencia de 0,1 a 10 % en peso de al menos un regulador de polimerización.
5. Dispersión de polímero acuosa, catiónica, de partículas finas según la reivindicación 4, **caracterizadas porque** como regulador de polimerización se emplea terpinoleno.
- 40 6. Método para la preparación de dispersiones de polímero acuosas, catiónicas, de partículas finas, con partículas dispersadas de un tamaño promedio de partícula de 5 a 250 nm según una de las reivindicaciones 1 a 5 mediante

una reacción de polimerización de dos etapas, caracterizado porque primero se produce el prepolímero catiónico en presencia de iniciadores de polimerización polimerizando

5 (a) 15 a 40 % en peso de una mezcla de al menos dos (met)acrilatos diferentes, que tienen respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario, y/o (met)acrilamidas, que portan respectivamente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario,

(b) 40 a 85 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(c) 0,5 a 5 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y

(d) 0 a 20 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, distinto de (b),

10 donde la suma de (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % en peso, en una polimerización en solución en un solvente parcial o completamente miscible con agua, la solución/dispersión del prepolímero se mezcla luego con agua, y porque a continuación, en la solución acuosa del prepolímeros se realiza una polimerización por emulsión en presencia de iniciadores de polimerización de una mezcla de monómeros de

(i) 0 a 29 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(ii) 50 a 100 % en peso de al menos un (met)acrilato de C₁ a C₁₈,

15 (iii) 0 a 30 % en peso de al menos un éster vinílico de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀ lineales o ramificados y

(iv) 0 a 30 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, diferente de (i), (ii) y (iii),

donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 % en peso, y la polimerización en solución y/o la polimerización por emulsión se realiza en presencia de 0 a 10 % en peso de al menos un regulador de polimerización.

20 7. Uso de las dispersiones de polímero acuosas, catiónicas, de partículas finas según una de las reivindicaciones 1 a 5 como agente de encolado para papel, cartón y cartulina.