

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 955**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/28** (2006.01)

**C08F 220/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007** **E 07857376 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013** **EP 2102249**

54 Título: **Dispersiones de polímero, catiónicas, de partículas finas.**

30 Prioridad:

**14.12.2006 EP 06126099**

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

**28.06.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
AM HARTENAUER FELD 10  
64404 BICKENBACH, DE**

72 Inventor/es:

**BROCKMEYER, ANDREAS;  
LEMAN, TITUS y  
ETTL, ROLAND**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 409 955 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 polímero, catiónicas, de partículas finas

5 La invención se refiere a dispersiones de polímero catiónicas, de partículas finas que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en una solución acuosa de un pre-polímero catiónico como agente de dispersión.

10 De la DE-A 24 54 397 se conoce un proceso para la producción de dispersiones acuosas de copolímero mediante polimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados en presencia de agentes de dispersión catiónicos, en cuyo caso, en una solución o dispersión de un pre-polímero de bajo peso molecular de estireno y/o de un (met)acrilato y un monómero mono-olefinicamente insaturado que tiene átomos de nitrógeno terciarios, protonizados, terciarios o cuaternarios, como agente de dispersión catiónico, se produce un polímero en emulsión a partir de un acrilato, estireno y/o acrilonitrilo y/o metacrilato de metilo y opcionalmente otro monómero, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de -15 a +60°C. Las dispersiones de polímero obtenidas de esta manera se usan como agente de encolado para papel.

15 De la EP-A 051 144 se conocen dispersiones de polímero anfóteras, de partículas finas, acuosas, que se producen mediante una polimerización en dos etapas. En la primera etapa de la producción, en una copolimerización en solución, donde el solvente preferido es ácido acético glacial, se sintetiza un pre-polímero anfótero, de bajo peso molecular, que contiene 0,5 moles a 1,5 moles de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado incorporado mediante copolimerización, respectivamente por mol de un monómero nitrogenado que tiene un grupo amino y/o un grupo amino cuaternario. El pre-polímero se dispersa a continuación en agua y reacciona en una polimerización en emulsión con monómeros no iónicos, etilénicamente insaturados, usando iniciadores hidrosolubles usuales. Las dispersiones obtenidas se usan como agentes de encolado en masa y en superficie para el papel.

20 De la EP-B 257 412 son conocidos agentes de encolado para papel a base de dispersiones acuosas, de partículas finas, de copolímeros que pueden obtenerse copolimerizando acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, un acrilato y opcionalmente otros monómeros etilénicamente insaturados, copolimerizables, a la manera de una polimerización en emulsión en una solución acuosa de un almidón degradado con una viscosidad  $\eta_i$  de 0,12 a 0,5 dl/g usando peróxido de hidrógeno o iniciadores redox. Tal como se desprende de los ejemplos, el almidón se degrada enzimáticamente. La degradación enzimática del almidón se termina adicionando ácido acético.

25 Polímeros en emulsión estructurados de manera correspondiente son conocidos de la EP-B 276 770. Se diferencian de los agentes de encolado conocidos de la EP-B 257 412 solamente en que se preparan en una solución acuosa de un almidón degradado con una viscosidad  $\eta_i$  de 0,04 hasta menos de 0,12 dl/g.

30 En la US 4,659,431 se describe un agente de encolado catiónico para papel que se prepara en un proceso de dos etapas. Primero se prepara un copolímero catiónico en solución el cual se emplea a continuación como emulsionante en una polimerización en emulsión. El copolímero en solución se sintetiza en tal caso en un alcohol a partir de una mezcla de monómeros constituida por acrilato y/o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, estireno y acrilonitrilo. A continuación se cuaternizan al menos 10% de los grupos N,N-dimetilamino. En la segunda etapa se efectúa la polimerización en emulsión de estireno, acrilatos y/o metacrilatos y opcionalmente acrilonitrilo, usando iniciadores hidrosolubles. Además, al prepolímero catiónico se agregan en parte adicionalmente emulsionantes catiónicos y/o no iónicos.

35 De la EP-A 1 180 527 se conocen dispersiones de polímero acuosas, catiónicas, de partículas finas, las cuales se usan como agentes de encolado en masa o superficie para papel. La preparación de la dispersión se efectúa también en un proceso de dos etapas en el que primero se sintetiza un polímero catiónico en solución el cual después, en una polimerización en emulsión, funge como emulsionante. La polimerización en emulsión se realiza usando iniciadores hidrosolubles usuales, por ejemplo peróxidos, junto con sistemas redox. Durante la preparación del polímero en solución no se usan ácidos carboxílicos capaces de incorporarse por copolimerización, tales como ácido acrílico o metacrílico, porque esto conduciría a una tendencia elevada del producto a espumarse durante el encolado de las superficies.

40 El objetivo fundamental de la invención es proporcionar otras dispersiones de polímero acuosas que puedan emplearse como agentes de encolado.

45 El objetivo se logró según la invención con dispersiones catiónicas de polímero, de partículas finas, que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados, en una solución acuosa de un pre-polímero catiónico como agente de dispersión, si primero se prepara el prepolímero catiónico polimerizando

## ES 2 409 955 T3

- (a) 10 a 45 % en peso de al menos un (met)acrilato que tiene un grupo amino y/o un grupo amonio cuaternario, y/o de al menos una (met)acrilamida que tiene un grupo amino y/o grupo de amonio cuaternario,
- (b) 40 a 85 % en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (c) 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
- 5 (d) 1 a 15 % en peso de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y
- (e) 0 a 20 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, no iónico, diferente de los monómeros (b) y (c),
- 10 en cuyo caso la suma de (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100 % en peso, en una polimerización en solución en un solvente orgánico miscible con agua y la solución del pre-polímero preparado de esta manera se diluye con agua y después, en la solución acuosa del pre-polímero se realiza una polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros de
- (i) 30 a 80 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,
- 15 (ii) 5 a 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o de al menos un metacrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,
- (iii) 5 a 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> o de al menos un metacrilato de alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>
- y
- (iv) 0 a 20 % en peso de un monómero no iónico, distinto de los monómeros (i), (ii) y (iii),
- 20 En cuyo caso la suma (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 % en peso, en presencia de iniciadores hidrosolubles de polimerización. La cantidad de los monómeros catiónicos (a), que se incorporan al pre-polímero, es en tal caso siempre más alta que la cantidad de los monómeros aniónicos (d), para que el pre-polímero sea catiónico.
- Se prefieren dispersiones de polímero catiónicas, de partículas finas, donde el pre-polímero catiónico puede obtenerse polimerizando
- 25 (a) N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y/o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y/o acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
- (b) estireno
- y
- (d) ácido acrílico y/o ácido metacrílico
- 30 o polimerizando
- (a) N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y/o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y/o acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
- (b) estireno,
- (c) acrilonitrilo y
- 35 (d) ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
- A las dispersiones de polímero catiónicas, de partículas finas, preferiblemente tomadas en consideración, pertenecen además dispersiones de polímero en las que el polímero en emulsión puede obtenerse polimerizando una mezcla de monómeros de
- (i) acrilonitrilo,

(ii) acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y/o acrilato de ter.-butilo y

(iii) acrilato de etilhexilo.

Particularmente se prefieren dispersiones de polímero catiónicas, de partículas finas, en las que el pre-polímero catiónico puede obtenerse polimerizando

5 (a) N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y/o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y/o acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,

(b) estireno,

y

(d) ácido acrílico

10 y el polímero en emulsión puede obtenerse polimerizando una mezcla de monómeros de

(i) acrilonitrilo,

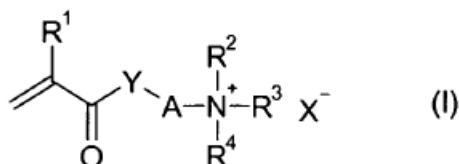
(ii) acrilato de n-butilo y/o acrilato de ter.-butilo y

(iii) acrilato de etilhexilo.

15 El prepolímero catiónico que funge como agente de dispersión para la polimerización en emulsión se prepara en una primera etapa de la polimerización. Se trata de un polímero en solución que puede almacenarse opcionalmente por largo tiempo. Preferentemente se usa como agente de dispersión inmediatamente después de su preparación en la segunda etapa de la polimerización.

El prepolímero catiónico puede obtenerse polimerizando las mezclas de polímeros mencionadas con anterioridad (a), (b), opcionalmente (c), (d) y opcionalmente (e), en presencia de al menos un iniciador de polimerización.

20 Como monómero (a) se emplea al menos un (met)acrilato que tiene un grupo amino y/o un grupo de amonio cuaternario, y/o al menos una (met)acrilamida que contiene como sustituyente un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario. Estos son monómeros de la fórmula general I



donde

25 R<sup>1</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, principalmente hidrógeno o metilo,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> significan, independientemente entre sí, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, principalmente metilo, y

R<sup>4</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, principalmente hidrógeno o metilo,

Y representa oxígeno, NH o NR<sup>5</sup> con R<sup>5</sup> = alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

30 A representa alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo 1,2-etandiilo, 1,2- o 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo o 2-metil-1,2-propandiilo, que opcionalmente está interrumpido por 1, 2 o 3 átomos de oxígeno no adyacentes, y

X<sup>-</sup> representa un equivalente de anión, por ejemplo Cl<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ½ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> etc.,

y para Y = H las bases libres de los monómeros de la fórmula I.

Ejemplos de monómeros de este tipo son acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo-cloruro, metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo-cloruro, 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilamida-cloruro, 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilacrilamida-cloruro, 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilmetacrilamida-cloruro, 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilamida-cloruro, así como los correspondientes metosulfatos y sulfatos.

Los grupos amino pueden presentarse opcionalmente, total o parcialmente, como sal (grupos amonio). Los monómeros (a) están contenidos en un 10 a un 45 % en peso, preferentemente 15 a 30 % en peso en la mezcla de monómeros a polimerizarse.

Las mezclas de monómeros contienen como monómero (b) al menos un estireno opcionalmente sustituido, por ejemplo estireno,  $\alpha$ -metilestireno, etilestireno o viniltolueno. Preferentemente se usa estireno como monómero (b). Los monómeros (b) están contenidos en un 40 a un 85 % en peso, preferentemente 55 a 75 % en peso en la mezcla de monómeros.

A fin de modificar el prepolímero, las mezclas de monómeros pueden contener como componente (c) 0 a 20 % en peso, preferentemente 5 a 15 % en peso de acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

La mezcla de monómeros contiene como monómero (d) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturados como anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido itacónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se toman en consideración, por ejemplo, ácidos mono- y dicarboxílicos de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilacético, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido viniloláctico, así como monoésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo maleato de monometilo, maleato de monoetilo o maleato de mono-ter.-butilo. Durante la polimerización, preferentemente se emplean ácido acrílico y ácido metacrílico o mezclas de estos ácidos. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados también pueden emplearse en forma total o parcialmente neutralizada con bases para la preparación de los prepolímeros. Como agentes de neutralización se toman en consideración preferentemente lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio o amoniaco. Las cantidades empleadas en la polimerización de monómeros (d) son de 1 a 15 % en peso, preferentemente de 2 a 10 % en peso, respecto de la mezcla de monómeros. Puesto que la cantidad de los monómeros catiónicos (a) sobrepasa la cantidad de los monómeros aniónicos (d), los prepolímeros anfóteros generados tienen en general siempre una carga catiónica.

La mezcla de monómeros que se emplea para la preparación del prepolímero, para la modificación del polímero puede contener 0 a 20 % en peso, la mayor parte de las veces solo hasta 10 % en peso de al menos un monómero (e) no iónico, etilénicamente insaturado, distinto de los monómeros (b) y (c), por ejemplo acrilamida, etacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida.

Los monómeros considerados para la preparación de los prepolímeros se polimerizan en una polimerización en solución en un solvente orgánico miscible con agua. Como solvente se usa, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, alcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, ciclohexanol, n-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, cetonas como acetona o metilacetona, tetrahydrofurano, dimetilformamida o mezclas de los solventes mencionados. Los solventes pueden contener hasta 15 % en peso de agua. Preferentemente, sin embargo, en su gran parte se emplea solvente anhidro. La cantidad de solvente se selecciona la mayoría de las veces de tal modo que se generan soluciones de polímero, las cuales contienen 20 a 75 % en peso, preferentemente 40 a 70 % en peso del prepolímero.

Los prepolímeros tienen, por ejemplo, masas moleculares promedio  $M_w$  de hasta 50 000, la mayoría de las veces masas moleculares  $M_w$  en el rango de 500 a 20 000, preferentemente 1000 a 15 000. A fin de regular las masas moleculares de los prepolímeros, en la polimerización puede usarse opcionalmente al menos un regulador de polimerización como mercaptoetanol, ácido tioglicólico, dodecilmercaptano o tetrabromometano. Además, la masa molecular de los polímeros puede ajustarse con ayuda de la cantidad de iniciador de polimerización usado.

La polimerización se realiza en presencia de al menos un iniciador de polimerización. La temperatura de polimerización se encuentra, por ejemplo en el rango de 40 a 150°C, preferentemente 50 a 95°C. Como iniciadores pueden usarse, por ejemplo, iniciadores azoicos, peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno o catalizadores redox. Preferentemente, durante la preparación del prepolímero, como iniciadores se emplean perbenzoato de ter.-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de ter.-butilo y peroctoato de ter.-butilo.

La solución del prepolímero catiónico se mezcla con agua. Una parte en peso de la solución de los prepolímeros se mezcla, por ejemplo, con 1 a 50 partes en peso de agua, preferentemente con 1 a 20 partes en peso de agua. Si se desea, el solvente orgánico que se usó para la preparación del prepolímero, puede retirarse total o parcialmente de

la solución de polímero antes o después de la adición de agua, convenientemente mediante destilación a presión reducida.

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

- 5 (i) 30 a 80 % en peso de acrilonitrilo y/o de metacrilonitrilo,
- (ii) 5 a 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o de al menos un metacrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,
- (iii) 5 a 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> o de al menos un metacrilato de alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>

10 y

(iv) 0 a 20 % en peso de un monómero distinto de los monómeros (i), (ii) y (iii).

La mezcla de monómeros contiene preferentemente

- (i) 40 a 70 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,
- (ii) 10 a 40 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,
- 15 (iii) 5 a 20 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> y
- (iv) hasta 10 % en peso de acrilamida y/o metacrilamida.

20 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 ter.-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo y metacrilato de sec.-butilo. De este grupo de monómeros se emplea preferentemente acrilato de n-butilo y acrilato de ter.-butilo.

Monómeros del grupo (iii) son, por ejemplo, acrilato de hexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de dodecilo, acrilato de tetradecilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo y metacrilato de tetradecilo. De este grupo se toman en consideración principalmente acrilato de etilhexilo y metacrilato de etilhexilo.

25 Como monómeros del grupo (iv) son adecuados, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>-alquiloacrilamida, N-C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>-alquilometacrilamidas, N-vinilamidas, éteres de alquilovinilo de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>, ésteres de hidroxialquilo así como ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con glicoles de polialquilenos de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

30 Entre los monómeros del grupo (iv) se cuentan además los ya mencionados en a) monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo catiónico y/o al menos un grupo amonio protonizable en medio acuoso, un grupo amonio cuaternario, un grupo imino protonizable o un grupo imino capaz de cuaternizarse.

35 Además, pueden emplearse monómeros con efecto de reticulación. Ejemplos de tales agentes de reticulación son diacrilato de butandiol, dimetacrilato de butandiol, diacrilato de hexandiol, dimetacrilato de hexandiol, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes dihidricos alcoxilados, divinilurea y/o diolefinas conjugadas como butadieno o isopreno.

40 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 o algún otro grupo reactivo respecto de nucleófilos.

45 La polimerización de los monómeros (i), (ii), (iii) y opcionalmente (iv) se efectúa según el método de una polimerización en emulsión, es decir los monómeros a polimerizarse están presentes en la mezcla de polimerización como emulsión acuosa. Para estabilizar las emulsiones de monómeros se usan los prepolímeros catiónicos descritos con anterioridad.

Los monómeros pueden cargarse inicialmente en el reactor antes del inicio de la polimerización o agregarse en condiciones de polimerización, en una o varias porciones o continuamente, a la mezcla de reacción que está polimerizándose a la mezcla acuosa del prepolímero catiónico. Por ejemplo, es posible cargar inicialmente la cantidad principal de los monómeros, principalmente al menos 80% y particularmente preferible toda la cantidad al recipiente de polimerización junto con el prepolímero y directamente a continuación iniciar la polimerización adicionando un iniciador de polimerización. Otra variante de proceso consiste en que primero se carga una parte (por ejemplo 5 a 25%) de los monómeros o de la emulsión de monómeros y una parte del prepolímero en el reactor de polimerización, la polimerización inicia adicionando un iniciador y la cantidad de monómeros o de emulsión de monómeros y opcionalmente de prepolímero que queda se introduce al reactor de modo continuo o en porciones y la polimerización de los monómeros se lleva a su fin. El iniciador de polimerización en esta variante de proceso puede cargarse, por ejemplo, parcial o totalmente en el reactor o dosificarse al reactor por separado de los monómeros que quedan.

Los iniciadores adecuados para la polimerización en emulsión son, en teoría todos los iniciadores de polimerización adecuados y habitualmente usados para una polimerización en emulsión, los cuales provocan una polimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados. Entre estos se cuentan, por ejemplo, compuestos azoicos como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida], 1,1'-azobis(1-ciclohexancarboxinitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina)dihidrocloruro, y 2,2'-azobis(2-amidinopropan)dihidrocloruro, peróxidos orgánicos o inorgánicos como peróxido de diacetilo, peróxido de di-ter.-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-toluido), peróxido de succinilo, peracetato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, perisobutirato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroctoato de ter.-butilo, perneodecanoato de ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, peróxido de ter.-butilo, hidroperóxido de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo, sales del ácido peroxodisulfúrico y sistemas iniciadores rédox.

Preferentemente, se emplea un sistema iniciador rédox para la polimerización, principalmente un sistema iniciador rédox que contiene como agente de oxidación una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o peróxido orgánico como hidroperóxido de ter.-butilo. Como agente de reducción, los sistemas iniciadores redox contienen preferentemente un compuesto de azufre, que se selecciona principalmente entre hidrosulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y el producto de adición de hidrosulfito a acetona. Otros agentes de reducción adecuados son compuestos fosforados tales como ácido fosfórico, hipofosfitos y fosfinatos, así como hidrazina o hidrato de hidracina y ácido ascórbico. Además, los sistemas iniciadores rédox pueden contener una adición de pequeñas cantidades de sales de metal rédox como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso, como por ejemplo el sistema iniciador rédox ácido ascórbico / sulfato de hierro (II) / peroxodisulfato de sodio. Sistemas iniciadores rédox particularmente preferidos son producto de adición de bisulfito de acetona / hidroperóxido orgánico como hidroperóxido de ter-butilo; bisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) / hidroperóxido orgánico como hidroperóxido de ter-butilo; hidroximetansulfonato de sodio / hidroperóxido orgánico como hidroperóxido de ter-butilo; y ácido ascórbico / peróxido de hidrógeno.

Usualmente se emplea el iniciador en una cantidad de 0,02 a 2 % en peso y principalmente 0,05 a 1,5 % en peso, respecto de la cantidad de los monómeros. La cantidad óptima de iniciador depende naturalmente del sistema iniciador empleado y puede determinarse en experimentos rutinarios por parte del experto en la materia. El iniciador puede cargarse parcial o totalmente en el recipiente de reacción. La mayoría de las veces se carga inicialmente una parte de la cantidad de iniciador junto con una parte de la emulsión de monómeros y el iniciador restante se adiciona de modo o por lotes, conjuntamente con los monómeros, aunque separados de los mismos.

La presión y temperatura son de importancia menor para la realización de la polimerización de los monómeros. La temperatura depende naturalmente del sistema iniciador empleado. La temperatura óptima de polimerización puede determinarse por parte del especialista con ayuda de experimentos rutinarios. La temperatura de polimerización se encuentra usualmente en el rango de 0 a 110 °C, con frecuencia en el rango de 30 a 95 °C. La polimerización se realiza usualmente a presión normal o a presión ambiental. Pero también puede realizarse a presión elevada, por ejemplo a 10 bar o a presión reducida, por ejemplo a 20 a 900 mbar, aunque la mayoría de las veces a > 800 mbar. La duración de la polimerización es preferentemente de 1 a 120 minutos, principalmente de 2 a 90 minutos y particularmente preferible de 3 a 60 minutos, en cuyo caso también son posibles duraciones de polimerización más largas o más cortas.

Preferentemente se polimeriza en las llamadas "starved conditions", es decir en condiciones que permiten solo una baja formación, o no permiten la formación, de micelas vacías. Para esto no se añade otra sustancia tensioactiva o se añade tan poca sustancia tensioactiva adicional para estabilizar las gotas de monómero hidrosolubles en la fase acuosa.

Si en la polimerización en emulsión se agrega adicionalmente un estabilizador de dispersión para estabilizar los polímeros en emulsión generados, se dosifica preferentemente al menos una sustancia tensioactiva en una cantidad de, por ejemplo, hasta 5 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 5 % en peso respecto de los monómeros que van a

polimerizarse. Como sustancias tensioactivas se toman en consideración, además de las sustancias tensioactivas no iónicas, principalmente también emulsionantes aniónicos como, por ejemplo sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, étersulfatos de alquilo, étersulfatos de alquilarilo, almidones aniónicos, sulfosuccinatos como semiésteres de ácido sulfosuccínico y diésteres de ácido succínico y éterfosfatos de alquilo así como además emulsionantes catiónicos.

A fin de modificar las propiedades, es posible realizar la polimerización en emulsión opcionalmente en presencia de al menos un regulador de polimerización. Ejemplos de reguladores de polimerización son compuestos orgánicos que contienen azufre en forma enlazada como dodecilmercaptano, tioglicol, etiltioetanol, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de diisopropilo, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiourea, aldehídos como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, ácidos orgánicos como ácido fórmico, formiato de sodio o formiato de amonio, alcoholes como principalmente isopropanol así como compuestos de fósforo como hipofosfito de sodio. Si en la polimerización se emplea un regulador, entonces la cantidad usada respectivamente es, por ejemplo, de 0,01 a 5, preferentemente de 0,1 a 1 % en peso, respecto de los monómeros empleados en la polimerización. Los reguladores de polimerización y agentes de reticulación pueden emplearse conjuntamente en la polimerización. Para esto puede regularse, por ejemplo, la reología de las dispersiones de polímero generadas.

La polimerización se realiza por lo regular a valores de pH de 2 a 9, preferentemente en el rango ácido débil a valores de pH de 3 a 5,5. El valor de pH puede ajustarse antes o durante la polimerización con ácidos usuales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético o también con bases como lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio, amoniaco; carbonato de amonio, etc. al valor deseado. Preferiblemente la dispersión se ajusta después de finalizar la polimerización con lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio o amoniaco a un valor de pH entre 5 y 7.

A fin de retirar los monómeros residuales en la mayor medida posible de la dispersión de polímero, después de terminar propiamente la polimerización se realiza convenientemente una polimerización posterior. Para esto, a la dispersión de polímero, después de finalizar 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. Preferiblemente se usan 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 peroxidicarbonato de bisciclohexilo. Para la polimerización posterior se calienta la mezcla de reacción, por ejemplo, a una temperatura que corresponde a la temperatura a la que se realizó la polimerización principal o que se encuentra alrededor de hasta 20°C, preferentemente hasta 10°C, más alta. La polimerización principal finaliza si el iniciador de polimerización se consume o la conversión de monómero es de, por ejemplo, al menos 98%, preferentemente de al menos 99,5%. Para la polimerización posterior se emplea preferentemente hidroperóxido de ter.-butilo. La polimerización se realiza, por ejemplo, en un rango de temperatura de 40 a 100°C, la mayoría de las veces 50 a 95°C.

Las dispersiones de polímero contienen partículas dispersadas con un tamaño de partícula promedio de, por ejemplo, 20 a 500 nm, preferentemente de 40 a 150 nm. El tamaño de partícula promedio puede determinarse mediante métodos conocidos por el especialista como, por ejemplo, espectroscopia de correlación de láser, ultracentrifugación o CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation o fraccionamiento hidrodinámico capilarmente). Otra medida para el tamaño de partículas de las partículas poliméricas dispersadas es el valor TL (valor para la transmitancia de la luz). Para determinar el valor TL se mide la dispersión polimérica a estudiarse respectivamente en una dilución 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 y se compara con la correspondientes transmitancia de agua en las mismas condiciones de medición. La transmitancia de agua se indica aquí con 100 %. Cuanto más finas sean las partículas tanto más alto es el valor TL que se mide de acuerdo con el método descrito antes. De los valores de medición puede calcularse el tamaño promedio de partícula, compárese, por ejemplo, Verner, M. Bärta, B. Sedláček, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles (Tablas de funciones de dispersión para partículas esféricas), Praga, 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1.

El contenido de sólidos de la dispersión de polímero es, por ejemplo, de 5 a 50 % en peso, y se encuentra preferentemente en el rango de 15 a 40 % en peso.

Las dispersiones catiónicas de polímero se usan como agentes de encolado en masa y superficie para papel, cartón y cartulina. Se prefiere la aplicación como agentes de encolado. En tal caso, las dispersiones de polímero de la invención pueden procesarse con todos los métodos de proceso adecuados en el encolado de superficie. Para la aplicación, usualmente se adiciona la dispersión al líquido de prensa encoladora en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso, respecto de la sustancia sólida. La cantidad de dispersión de polímero depende del grado de encolado deseado del papel, o productos de papel, a dotarse. El líquido de prensa encoladora puede contener otras sustancias como, por ejemplo, almidón, pigmentos, abrillantadores ópticos, biocidas, solidificantes para papel,



fijadores, antiespumantes, agentes de retención y/o agentes de drenaje. La dispersión del agente de encolado puede aplicarse a papel, cartón o cartulina por medio de una prensa de encolado u otros equipos para aplicación tales como prensa de película, *speedsizer* (prensa encoladora) o *gate-roll* (encoladora de rodillo). La cantidad de polímero que se aplica de este modo a la superficie de productos de papel es, por ejemplo, de 0,005 a 1,0 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,01 a 0,5 g/m<sup>2</sup>.

Las dispersiones de polímero de la invención pueden usarse para la preparación de todo tipo de papel, por ejemplo papel de escritura y de impresión así como papeles para empacar, principalmente de papeles para empacar líquidos.

Las dispersiones de polímero según la invención a una muy baja dosificación muestran ya un excelente efecto de encolado sobre todos los papeles que se hayan producido con diferentes tipos de fibra de madera de coníferas no blanqueada, madera no blanqueada de árboles de fronda, madera dura no blanqueada, madera blanqueada de coníferas, madera blanqueada de árboles de fronda, madera dura blanqueada, fibras de desentintado o mezclas de diferentes 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 formación de encolado completa inmediatamente después de la producción y secado de la banda de papel.

Siempre que del contexto no se infiera algo diferente, los porcentajes en los ejemplos siempre significan porcentaje en peso. Los tamaños de partícula se determinaron por medio de una High Performance Particle Sizer (HPPS) (Medidor de tamaño de partículas de alto desempeño) de la empresa Malvern usando un láser de He-Ne (633 nm) a un ángulo de despliegue de 173°.

#### Ejemplo 1

En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y Medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético glacial y se calentó a 105 °C en atmósfera de nitrógeno. Revolviendo, durante un lapso de 45 min se dosificó uniformemente una mezcla de 133,0 g de estireno, 57,0 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y 5,0 g de ácido metacrílico. Simultáneamente con la alimentación de monómero se inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,3 g de iso-propanol, el cual fue dosificado durante 60 min a la mezcla de reacción. Después de finalizar la alimentación de iniciador, continuó revolviéndose aún por 30 min a una temperatura de 105°C.

La masa homogénea del prepolímero se mezcló a continuación a 85°C durante 30 min con 955 g agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10% durante 30 min se dosificaron 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después, a 75°C se dosificó de modo uniforme una mezcla de 152,5 g de acrilonitrilo, 30,5 g de acrilato de etilhexilo y 122,5 g de acrilato de n-butilo por un lapso de tiempo de 120 min. Simultáneamente con la alimentación de monómero se dosificó una alimentación separada de 80,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% por un lapso de tiempo de 150 min. Después de finalizar la adición continuó revolviéndose a 85°C aún por 60 min y la mezcla de reacción se enfrió luego a 50°C. Para una reactivación se adicionaron 5 g de un producto de adición de sulfito de sodio a formaldehído (Rongalit® C) y una vez más continuó revolviéndose por 30 min a 70°C.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 30,1 % y un tamaño promedio de partícula (Malvern) de 86 nm.

#### Ejemplo 2

En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 116,4 g de ácido acético glacial y en una atmósfera de nitrógeno se calentó a 105°C. Revolviendo, por un lapso de tiempo de 45 min se dosificó de modo uniforme una mezcla de 161,55 g de estireno, 21,22 g de acrilato de n-butilo, 64,84 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y 5,89 g de ácido acrílico. Simultáneamente con la alimentación de monómero se inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,3 g de iso-propanol, el cual se dosificó durante 60 min a la mezcla de reacción. Después de terminar la alimentación de iniciador continuó revolviéndose a una temperatura de 105°C por 30 min más.

La masa homogénea del prepolímero se mezcló a continuación a 85°C durante 30 min con 1078 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 0,88 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10%, durante 30 min se dosificaron 23,5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después, a 85°C se dosificó de modo uniforme una mezcla de 167,98 g de acrilonitrilo, 33,6 g de acrilato de etilhexilo y 134,4 g de acrilato de n-butilo por un lapso de tiempo de 120 min. Simultáneamente con la alimentación de monómero se dosificó por 150 min una alimentación separada de 94,3 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después de finalizar la adición siguió revolviéndose a 85°C por 60 min más y la mezcla de reacción se enfrió luego a 50°C. Para una reactivación se

adicionaron 2 veces 2,65 g de un producto de adición de sulfito de sodio a formaldehído (Rongalit® C) y una vez más se continuó revolviéndose por 30 min a 70°C.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 37,12% y un tamaño promedio de partícula (Malvern) de 106 nm.

### 5 Ejemplo 3

En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético glacial y en una atmósfera de nitrógeno se calentó a 105°C. Revolviendo, por un lapso de tiempo de 45 min se dosificó de modo uniforme una mezcla de 133,0 g de estireno, 57,0 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y 5,0 g de ácido metacrílico. Simultáneamente con la alimentación de monómero se inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,3 g de iso-propanol, el cual se dosificó a la mezcla de reacción durante 60 min. Después de terminar la alimentación de iniciador continuó revolviéndose por 30 min más a una temperatura de 105°C.

La masa homogénea del prepolímero se mezcló a continuación a 85°C durante 30 min con 955 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10%, durante 30 min se dosificaron 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después, a 75°C se dosificó de modo uniforme una mezcla de 213,5 g de acrilonitrilo, 45,7 g de acrilato de etilhexilo y 45,7 g de acrilato de n-butilo por un lapso de tiempo de 120 min. Simultáneamente con la alimentación de monómero se dosificó una alimentación separada de 80,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% por un lapso de tiempo de 150 min. Después de finalizar la adición siguió revolviéndose a 85°C por 60 min más y luego la mezcla de reacción se enfrió a 50°C. Para una reactivación se adicionaron 5 g de un producto de adición de hidrosulfito de sodio a formaldehído (Rongalit® C) y siguió revolviéndose una vez más por 30 min a 70°C.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 27,8% y tamaño promedio de partícula (Malvern) de 71 nm.

### Ejemplo 4

En un matraz de 2 L con esmerilado plano con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético glacial y en una atmósfera de nitrógeno se calentó a 105°C. Revolviendo, se dosificó de modo uniforme por un lapso de tiempo de 45 min una mezcla de 153,5 g de estireno, 65,75 g de metacrilato de dimetilaminoetilo y 5,75 g de ácido acrílico. Simultáneamente con la alimentación de monómero se inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 18,13 g de iso-propanol, el cual se dosificó durante 60 min a la mezcla de reacción. Después de terminar la alimentación de iniciador continuó revolviéndose a una temperatura de 105°C por 30 min más.

La masa homogénea del prepolímero se mezcló a continuación, a 85°C, durante 30 min, con 955 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 1,5 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10% y 2,5 g de Rongalit® C (producto de adición de hidrosulfito de sodio a formaldehído), durante 30 min se dosificaron 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después, a 75°C se dosificó de modo uniforme una mezcla de 137,5 g de acrilonitrilo, 110,0 g de acrilato de n-butilo y 27,5 g de acrilato de etilhexilo por un lapso de tiempo de 120 min. Simultáneamente con la alimentación de monómero se dosificó una alimentación separada de 80,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% por 150 min. Después de finalizar la adición continuó revolviéndose a 75°C por 60 min más y la mezcla de reacción se enfrió luego a 50°C. Para la reactivación se adicionaron 5 g de Rongalit® C y siguió revolviéndose una vez más por 30 min.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 28,8% y un tamaño promedio de partícula (Malvern) de 79 nm.

### Ejemplo 5

En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y medición de temperatura interna, se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético glacial y en una atmósfera de nitrógeno se calentó a 105°C. Revolviendo, por un lapso de tiempo de 45 min se dosificó de modo uniforme una mezcla de 110,50 g de estireno, 22,1 g de acrilonitrilo, 48,6 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 4,4 g de ácido acrílico y 4,4 g de acrilato de n-butilo. Simultáneamente con la alimentación de monómero se inició la alimentación de 8,8 g de peroxoato de ter.-butilo en 16,5 g de iso-propanol el cual se dosificó a la mezcla de reacción durante 60 min. Después de terminar la alimentación del iniciador continuó revolviéndose a una temperatura de 105°C por 30 min.

La masa homogénea del prepolímero se mezcló a continuación, a 85°C y durante 30 min, con 975 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 0,75 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10%, durante 30 min se

5 dosificaron 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5 %. Después se dosificó de modo uniforme a 85°C una mezcla de 210,0 g de acrilonitrilo, 95,0 g de acrilato de t-butilo y 20 g de acrilato de etilhexilo por un lapso de tiempo de 120 min. Simultáneamente con la alimentación de monómero se dosificó una alimentación separada de 80,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% por 150 min. Después de finalizar la adición siguió revolviéndose a 85°C por 60 min más y la mezcla de reacción se enfrió luego a 50°C. Para una reactivación se adicionaron 11,3 g de Rongalit® C y una vez más siguió revolviéndose por 30 min a 50°C.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 30,2% y un tamaño promedio de partícula (Malvern) de 67 nm.

#### Ejemplo 6

10 En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético glacial y en una atmósfera de nitrógeno se calentó 105°C. Revolviendo, por un lapso de tiempo de 45 min se dosificó de modo uniforme una mezcla de 110,50 g de estireno, 22,1 g de acrilonitrilo, 48,6 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 4,4 g de ácido acrílico. Simultáneamente con la alimentación de monómero se  
15 inició la alimentación de 8,8 g de peroctoato de ter.-butilo en 16,5 g iso-propanol, el cual se dosificó a la mezcla de reacción durante 60 min. Después de terminar la alimentación de iniciador continuó revolviéndose por 30 min más a una temperatura de 105°C.

20 La masa homogénea del prepolímero se mezcló a continuación a 85°C durante 30 min con 975 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 0,75 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10%, durante 30 min se dosificaron 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después, a 85°C se dosificó de modo uniforme una mezcla de 210,0 g de acrilonitrilo, 95,0 g de acrilato de t-butilo y 20 g de acrilato de etilhexilo por un lapso de tiempo de 120 min. Simultáneamente con la alimentación de monómero se dosificó una alimentación separada de 80,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% durante 150 min. Después de finalizar la adición continuó revolviéndose a 85°C por 60 min más y la mezcla de reacción se enfrió luego a 50°C. Para una reactivación se adicionaron 11,3 g de Rongalit® C y una vez más siguió revolviéndose por 30 min a 50°C.

25 Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 30,1 % y un tamaño promedio de partícula (Malvern) de 72 nm.

#### Ejemplo 7

30 En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargaron inicialmente 101,4 g de ácido acético glacial y en una atmósfera de nitrógeno se calentó 105°C. Revolviendo, por un lapso de tiempo de 45 min se dosificó de modo uniforme una mezcla de 110,50 g de estireno, 22,1 g de acrilonitrilo, 52,6 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 4,4 g de ácido acrílico. Simultáneamente con la alimentación de monómero se inició la alimentación de 8,8 g de peroctoato de ter.-butilo en 16.5 g iso-propanol, el cual se dosificó durante 60 min a la mezcla de reacción. Después de terminar la alimentación de iniciador continuó revolviéndose a una temperatura de 105°C por 30 min más.

35 La masa homogénea del prepolímero se mezcló a continuación a 85°C durante 30 min con 975 g de agua desmineralizada. Después de adicionar 0,75 g de solución de sulfato de hierro (II) al 10%, durante 30 min se dosificaron 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después, a 85°C se dosificó de modo uniforme una mezcla de 210,0 g de acrilonitrilo, 95,0 g de acrilato de t-butilo y 20 g de acrilato de etilhexilo por un lapso de tiempo de 120 min. Simultáneamente con la alimentación de monómero se dosificó una alimentación separada de  
40 80,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% por 150 min. Después de finalizar la adición siguió revolviéndose a 85°C por 60 min más y la mezcla de reacción se enfrió luego a 50°C. Para una reactivación se adicionaron 11,3 g de Rongalit® C y una vez más siguió revolviéndose por 30 min a 50°C.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 30,3% y un tamaño promedio de partícula (Malvern) de 65 nm.

#### 45 Ejemplo comparativo 1

En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y medición de temperatura interna, en una atmósfera de nitrógeno se mezclaron 60 g de ácido acético glacial, 60 g de estireno, 33 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 15 g de ácido acrílico así como 1 g de azobisisobutironitrilo y, revolviendo, se calentó a 85°C; y a esta temperatura se revolvió por otros 30 min. A continuación, a la misma temperatura, se dosificaron 1,25 g de azobisisobutironitrilo  
50 disueltos en 5 g de acetona por un lapso de tiempo de 60 min. Después de finalizada la adición se repolimerizó una vez más por 30 min a 105°C.

5 La solución homogénea obtenida del prepolímero se mezcló a continuación, a 85°C, con 590 g de agua desmineralizada, por lo cual se obtuvo una solución homogénea, ligeramente turbia. Después de adicionar 20 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 6% así como 1,2 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10%, se dosificaron por un lapso de tiempo de 120 min por separado 80 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 6% así como una mezcla de 66 g de estireno y 126 g de acrilato de iso-butilo, uniformemente, revolviendo a una temperatura de 85°C. Después de terminada la alimentación se repolimerizó por 60 min más a la misma temperatura.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 28,4% y un valor TL (0,1 %) de 66%.

## 10 Ejemplo comparativo 2

15 En un matraz de 2 L con esmerilado plano, con agitador y medición de temperatura interna se cargó inicialmente una mezcla de 105,4 g de estireno, 40,0 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 0,8 g de ter-dodecilmcaptano (95%) y 117,8 g de ácido acético glacial a temperatura ambiente y en una atmósfera de nitrógeno, revolviendo, se calentó a 95°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción se dosificó de modo uniforme entonces, revolviendo, a la solución de reacción, una solución de 2,0 g de azobisisobutironitrilo en 13,4 g de acetona durante 120 min. Luego la mezcla siguió revolviéndose por 120 min más a 95°C y a continuación se enfrió.

20 El prepolímero se mezcló a temperatura ambiente, revolviendo, con 1260 g de agua desmineralizada. La mezcla se calentó en una atmósfera de nitrógeno y revolviendo de modo ininterrumpido a 85°C. Se obtuvo una fase líquida, homogénea, ligeramente turbia. Después de alcanzar la temperatura de reacción, la mezcla en el recipiente continuó revolviéndose por 15 min más y a continuación se mezcló con 20,0 g de una solución al 1 % de sulfato de hierro (II). Después, a la mezcla de reacción se dosificó simultáneamente, con velocidad de dosificación constante, desde alimentaciones separadas, una mezcla de 129,5 g de estireno y 92,5 g de acrilato de n-butilo así como 64,8 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3% durante 90 min, en cuyo caso la temperatura se mantuvo constante. Después de terminar la alimentación la mezcla siguió revolviéndose por 15 min más a 85 °C y luego, para la reactivación, se mezcló con 2,3 g de hidroperóxido de ter.-butilo (70%). Después de un tiempo de 60 min de seguir revolviendo una vez más a 85°C, la mezcla se enfrió y a temperatura ambiente se mezcló con una solución acuosa de Trilon® B.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partículas finas con un contenido de sólidos de 19,7% y un valor de TL (0,1 %) de 66 %.

## 30 Ensayo de aplicación industrial 1

35 Para el ensayo de aplicación industrial del efecto de encolado en superficie, las dispersiones de la invención, así como las dispersiones comparativas, se aplicaron por medio de una encoladora de prensa de laboratorio sobre un papel de prueba (100% papel reciclable, 80 g/m<sup>2</sup> de masa superficial, no encolado). Un almidón de patata oxidado (Emox® TSC) se disolvió en agua calentando a 95°C y luego se ajustó a la concentración deseada. A la solución de almidón se dosificaron las dispersiones a ensayarse de tal modo que el líquido de la encoladora de prensa contenía 80g/l de un almidón de patata disuelto, oxidado (Emox TSC) así como 0,5 - 1,5 g/l de las dispersiones.

40 El efecto de encolado de las dispersiones del ejemplo 1 -7 así como de los ejemplos comparativos 1 y 2 se determinó a continuación mediante aplicación superficial sobre el papel de prueba no encolado. Para esto se hizo pasar dos veces el papel a través de la encoladora de prensa por lo cual se logró en promedio un aumento del peso de aproximadamente 65%. El secado de los papeles encolados superficialmente se efectuó sobre un cilindro de secado a 90°C. A continuación, los papeles se conservaron por una noche en una habitación climatizada antes de que se determinara el grado de encolado.

Valor Cobb

45 La determinación del grado de encolado se efectuó según Cobb de acuerdo con DIN EN 20 535. La absorción de agua se indica en g/m<sup>2</sup>.

Los resultados de la prueba de encolado se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

Dosificación de dispersión, sólidos en g/l	Valor Cobb60 [g/m <sup>2</sup> ]			Valor Cobb 120 [g/m <sup>2</sup> ]
	0,5	1,0	1,5	1,0
Ejemplo 1	78	34	25	37
Ejemplo 2	46	25	23	34
Ejemplo 3	40	24	20	32
Ejemplo 4	51	25	22	36
Ejemplo 5	42	27	24	33
Ejemplo 6	45	26	23	34
Ejemplo 7	40	23	23	32
Ejemplo comparativo 1	83	27	26	53
Ejemplo comparativo 2	102	68	31	103

Ensayo de aplicación industrial (encolado inmediato) 2

5 Para el ensayo de aplicación industrial del efecto de encolado inmediato, las dispersiones de la invención así como las dispersiones de comparación se aplican por medio de una encoladora de prensa de laboratorio respectivamente sobre la superficie de un papel de prueba (mezcla sobre sulfato de pino, sulfato de abedul y eucalipto, blanqueado, 80 g/m<sup>2</sup> de masa superficial, no encolado, 18% de cenizas). Un almidón de patata oxidado (Emox® TSC) se disolvió en agua calentando a 95°C y luego se ajustó a la concentración deseada. A la solución de almidón se adicionaron luego las dispersiones a ensayarse de tal manera que el líquido de encoladora de prensa contenía 80g/l de un almidón de patata disuelto, oxidado (Emox TSC) así como 0,8 - 2,4 g/l de las dispersiones.

10 El efecto de encolado de las dispersiones de los ejemplos 1 -7 así como de los ejemplos comparativos 1 y 2 se determinó a continuación mediante aplicación superficial sobre papel de prueba no encolado. Para esto se pasó el papel una vez por la encoladora de prensa por lo cual se logró en promedio un aumento del peso de aproximadamente 60 %.

15 El secado de los papeles encolados superficialmente se efectuó sobre un cilindro de secado a 90°C. Una parte de los papeles se secó luego a 120°C durante 5 minutos y se determinó el grado de encolado (determinación inmediata, valor de Cobb 60). La otra parte de los papeles se conservó por una noche en la habitación climatizada antes de que se determinara el grado de encolado.

20 Valor Cobb

La determinación del grado de encolado se efectuó según Cobb60 de acuerdo con DIN EN 20 535. La absorción de agua se indica en g/m<sup>2</sup>.

Los resultados de la prueba de encolado se indican en la tabla 2.

Tabla 2

25

Dosificación de dispersión sólida en g/l	Valor Cobb60 [g/m <sup>2</sup> ] (después de 24 h de envejecimiento)			Valor Cobb60 [g/m <sup>2</sup> ] Determinación inmediata
	0,8	1,6	2,4	1,6
Ejemplo 1	64	38	25	39
Ejemplo 2	53	36	23	36
Ejemplo 3	58	33	23	34
Ejemplo 4	56	35	24	33
Ejemplo 5	62	39	25	38
Ejemplo 6	59	36	23	37
Ejemplo 7	56	35	24	37
Ejemplo comparativo 1	98	45	29	54
Ejemplo comparativo 2	112	56	31	62

**REIVINDICACIONES**

1. Dispersiones de polímero, catiónicas, de partículas finas, las cuales pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en una solución acuosa de un prepolímero catiónico como agente de dispersión, **caracterizadas porque** primero se prepara el prepolímero catiónico polimerizando

5 (a) 10 a 45 % en peso de al menos un (met)acrilato, que tiene un grupo amino y/o grupo amonio cuaternario, y/o de una (met)acrilamida que tiene un grupo amino y/o grupo de amonio cuaternario,

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

(c) 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

10 (d) 1 a 15 % en peso de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y

(e) 0 a 20 % en peso de al menos un monómero no iónico, etilénicamente insaturado, distinto de los monómeros (b) y (c),

15 en cuyo caso la suma de (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100 % en peso, en una polimerización en solución en un solvente orgánico miscible con agua y la solución del prepolímero preparado de esta manera se diluye con agua, y porque después, en la solución acuosa del prepolímero, se realiza una polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros de

(i) 30 a 80 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,

(ii) 5 a 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o al menos de un metacrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

20 (iii) 5 a 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> o al menos de un metacrilato de alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>

y

(iv) 0 a 20 % en peso de un monómero no iónico distinto de los monómeros (i), (ii) y (iii),

25 en cuyo caso la suma (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 % en peso, en presencia de iniciadores hidrosolubles de polimerización.

2. Dispersiones de polímero, catiónicas, de partículas finas, según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el prepolímero catiónico puede obtenerse polimerizando

(a) N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y/o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y/o acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,

30 (b) estireno, y

(d) ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

3. Dispersiones de polímero, catiónicas, de partículas finas, según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el prepolímero catiónico puede obtenerse polimerizando

35 (a) N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y/o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y/o acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,

(b) estireno

(c) acrilonitrilo y

(d) ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

4. Dispersiones de polímero, catiónicas, de partículas finas, según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** el polímero en emulsión puede obtenerse polimerizando una mezcla de monómeros de

(i) acrilonitrilo,

(ii) acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y/o acrilato de ter.-butilo y

5 (iii) acrilato de etilhexilo.

5. Uso de las dispersiones de polímero, catiónicas, de partículas finas, según una de las reivindicaciones 1 a 4, como agente de encolado en masa y en superficie para papel, cartón y cartulina.