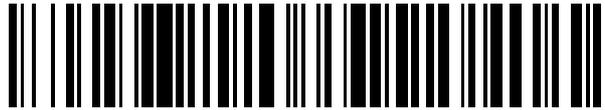


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 340**

51 Int. Cl.:

D21H 17/17 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2005 E 05707645 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 1727937**

54 Título: **Dispersión acuosa de agentes de encolado reactivos, procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

01.03.2004 DE 102004010447

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

22.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BONN, JOHANN;
ETTL, ROLAND y
LORENZ, KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 462 340 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

Dispersión acuosa de agentes de encolado reactivos, procedimiento para su preparación y su uso

5 La invención se refiere a dispersiones acuosas de agentes de encolado reactivos, que contienen como coloide protector polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina, conteniendo el coloide protector menos del 0,0001 % en peso, con respecto al coloide protector, de diceteno. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas, su uso para el encolado de papel, cartulina y cartón, así como un procedimiento para el encolado de papel, cartulina y cartón.

10 Las dispersiones acuosas de alquildiceteno que están estabilizadas con almidón catiónico o con emulsionantes aniónicos, son agentes de encolado en masa habituales en el comercio para papel. La acción de encolado completa de los papeles encolados con dispersiones de alquildiceteno no se desarrolla hasta durante el almacenamiento de los papeles encolados. Por tanto, tales papeles no pueden procesarse posteriormente inmediatamente a continuación de la fabricación del papel, por ejemplo perfeccionarse con pinturas, o imprimirse. Más bien éstos deben almacenarse durante al menos 24 horas, hasta que se forme una acción de encolado suficiente. Sin embargo por la bibliografía se sabe que polímeros catiónicos elevan la velocidad de la formación de encolado.

15 Las dispersiones de agentes de encolado que contienen polímeros catiónicos habituales si bien elevan la velocidad de la formación de encolado, sin embargo con frecuencia no son estables en almacenamiento durante un tiempo prolongado.

20 El documento DE-A-3 316 179 describe dispersiones de AKD que contienen polímeros que contienen unidades de etilenimina y un producto de condensación de dicianodiamida-formaldehído soluble en agua. Éste último si bien aumenta la velocidad de la formación de encolado (el denominado efecto promotor), sin embargo no contribuye a la estabilización de la dispersión.

Por el documento US-A-3.223.544 se conocen al igual que por el documento EP-A-0 353 212 dispersiones de alquildiceteno (AKD) con almidón catiónico como coloide protector y un agente de dispersión aniónico como estabilizador.

25 Por el documento WO-A-96/26318 se conocen dispersiones de AKD que contienen como coloides protectores o bien copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol o productos de condensación a base de polietileniminas. La preparación de estas dispersiones de AKD es muy costosa por la copolimerización o condensación de los coloides protectores.

30 Por la solicitud de patente alemana más antigua con el número de registro 10 237 911.4 se conoce el uso de polímeros que contienen unidades de vinilamina como promotores para el encolado en masa en dispersiones de AKD que contienen almidón.

35 La solicitud de patente alemana más antigua con el número de registro 10 237 912.2 da a conocer un procedimiento para el encolado en masa de papel, en el que se añaden un agente de encolado reactivo, un agente de retención y un polímero catiónico que se selecciona de polímeros que contienen unidades de vinilamina, polímeros que contienen unidades de vinilguanadina, polietileniminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina y poli(cloruros de dialildimetilamonio), a la suspensión acuosa de fibras de celulosa. A este respecto se añaden los polímeros catiónicos de manera separada de los agentes de encolado reactivos, o se dosifican los componentes de manera conjunta, sin que se prepare sin embargo anteriormente una dispersión de los componentes.

40 Por el documento WO-A-98/41565 se conocen dispersiones de AKD que contienen como coloide protector productos de reacción de polímeros que contienen grupos amino del grupo de los polímeros que contienen unidades de vinilamina, poliamidoaminas y poliamidoaminas injertadas con polietilenimina con dicetenos en la proporción en peso de polímero con respecto a diceteno de 10000 : 1 a 1 : 3. La preparación del coloide protector es sin embargo muy costosa.

45 La presente invención se basaba en el objetivo de poner a disposición dispersiones acuosas de agentes de encolado reactivos mejoradas con respecto al estado de la técnica, que pudieran prepararse de manera sencilla y que presentaran tanto una elevada velocidad en la formación de encolado como una estabilidad en almacenamiento suficiente.

50 El objetivo se soluciona de acuerdo con la invención con dispersiones acuosas de agentes de encolado reactivos que contienen como coloide protector polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina, conteniendo el coloide protector menos del 0,0001 % en peso, con respecto al coloide protector, de dicetenos. Como dicetenos en este sentido se entiende los dímeros de alquil(C₁₂-C₂₂)ceteno descritos en más detalle a continuación.

Se prefieren dispersiones acuosas cuyos coloides protectores están esencialmente libres de dicetenos, y se prefieren especialmente aquéllas cuyos coloides protectores están totalmente libres de dicetenos.

Además se prefieren aquellas dispersiones acuosas que contienen generalmente menos del 0,0001 % en peso de

agentes de encolado reactivos. Por agentes de encolado reactivos se entiende además de los dímeros de alquil(C₁₂-C₂₂)ceteno también los anhídridos de ácido alquil(C₅ a C₂₂)succínico o alquenil(C₅ a C₂₂)succínico, alquil(C₁₂ a C₃₆)isocianatos, isocianatos orgánicos y/o sus mezclas descritos en más detalle a continuación.

5 Se prefieren dispersiones acuosas cuyos coloides protectores están esencialmente libres de agentes de encolado reactivos, y se prefieren especialmente aquéllas cuyos coloides protectores están totalmente libres de agentes de encolado reactivos.

Además se prefieren aquellas dispersiones acuosas que contienen menos del 1 % en peso, con respecto a la dispersión acuosa, de almidón catiónico.

10 Se prefieren especialmente aquellas dispersiones acuosas que están esencialmente libres de almidón catiónico, y se prefieren en particular aquéllas que están totalmente libres de almidón catiónico.

De acuerdo con la invención se usa al menos un polímero que contiene unidades de vinilamina como coloide protector para el agente de encolado reactivo en las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención. La cantidad de polímeros catiónicos asciende por ejemplo al 10 % al 100 % en peso, preferentemente del 15 % al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 50 % en peso, con respecto al agente de encolado reactivo.

15 Se conocen polímeros que contienen unidades de vinilamina, véanse los documentos US-A-4.421.602, US-A-5.334.287, EP-A-0 216387, US-A-5.981.689, WO-A-00/63295 y US-A-6.121.409. Éstos se preparan mediante hidrólisis de polímeros que contienen unidades de amida de ácido N-vinilcarboxílico de cadena abierta. Estos polímeros pueden obtenerse por ejemplo mediante polimerización de N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida y N-vinilpropionamida. Los monómeros mencionados pueden polimerizarse o bien individualmente o junto con otros monómeros.

20 Como monómeros monoetilénicamente insaturados que se copolimerizan con las amidas de ácido N-vinilcarboxílico se tienen en consideración todos los compuestos que pueden copolimerizarse con ellas. Son ejemplos de estos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados de 1 a 6 átomos de carbono tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo y éteres vinílicos tales como alquil(C₁ a C₆)viniléteres, por ejemplo metil- o etilviniléter. Otros comonómeros adecuados son ésteres, amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos C₃ a C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo, acrilamida y metacrilamida así como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

25 Otros ésteres de ácido carboxílico adecuados se derivan de glicoles o polialquilenglicoles, estando esterificado respectivamente sólo un grupo OH, por ejemplo acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo así como monoésteres de ácido acrílico de polialquilenglicoles de una masa molar de 500 a 10000. Otros comonómeros adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes tales como por ejemplo acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo, acrilato de dimetilaminobutilo y acrilato de dietilaminobutilo. Los acrilatos básicos pueden usarse en forma de las bases libres, de las sales con ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, de las sales con ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o de los ácidos sulfónicos o en forma cuaternizada. Los agentes de cuaternización adecuados son por ejemplo sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo.

30 Otros comonómeros adecuados son amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilamida, metacrilamida así como N-alquilmono- y diamidas de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con restos alquilo de 1 a 6 átomos de C, por ejemplo N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida y terc-butilacrilamida así como (met)acrilamidas básicas, tales como por ejemplo dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmacrilamida, dietilaminoetilacrilamida, dietilaminoetilmacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dietilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida y dietilaminopropilmetacrilamida.

35 Además son adecuados como comonómeros N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-vinilimidazol así como N-vinilimidazoles sustituidos tales como por ejemplo N-vinil-2-metilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, N-vinil-5-metilimidazol, N-vinil-2-etilimidazol y N-vinilimidazolinas tales como N-vinilimidazolina, N-vinil-2-metilimidazolina y N-vinil-2-etilimidazolina. Los N-vinilimidazoles y N-vinilimidazolinas se usan, aparte de en forma de las bases libres, también en forma neutralizada con ácidos minerales u orgánicos o en forma cuaternizada, realizándose la cuaternización preferentemente con sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo o cloruro de bencilo. Se tienen en cuenta también haluros de dialdialquilamonio tales como por ejemplo cloruro de dialildimetilamonio.

55 Los copolímeros contienen por ejemplo

- del 95 % al 5 % en mol, preferentemente del 90 % al 10 % en mol al menos de una amida de ácido N-vinilcarboxílico y

- del 5 % al 95 % en mol, preferentemente del 10 % al 90 % en mol de otros monómeros monoetilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse con ellas

en forma polimerizada. Los comonómeros están preferentemente libres de grupos ácido.

5 Para preparar polímeros que contienen unidades de vinilamina se parte preferentemente de homopolímeros de la N-vinilformamida o de copolímeros que pueden obtenerse mediante copolimerización de

- N-vinilformamida con
- formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, N-vinilcaprolactama, N-vinilurea, N-vinilpirrolidona o alquil(C₁ a C₆)viniléteres

10 e hidrólisis posterior de los homopolímeros o de los copolímeros con formación de unidades de vinilamina a partir de las unidades de N-vinilformamida polimerizadas, ascendiendo el grado de hidrólisis a por ejemplo del 1 % al 100 % en mol, preferentemente del 25 % al 100 % en mol, de manera especialmente preferente del 50 % al 100 % en mol y en particular preferentemente del 70 % al 100 % en mol. La hidrólisis de los polímeros descritos anteriormente se realiza según procedimientos conocidos mediante la acción de ácidos, bases o enzimas. Con el uso de ácidos como agentes de hidrólisis se encuentran las unidades de vinilamina de los polímeros como sal de amonio, mientras que

15 en la hidrólisis con bases se producen los grupos amino libres. Los polímeros que contienen unidades de vinilamina pueden usarse en forma de las bases libres, de las sales de amonio o también en forma cuaternizada como promotor.

En la mayoría de los casos, el grado de hidrólisis de los homopolímeros y copolímeros usados asciende a del 90 % al 95 % en mol. El grado de hidrólisis de los homopolímeros es sinónimo del contenido de los polímeros en unidades de vinilamina. En copolímeros que contienen ésteres vinílicos de manera polimerizada puede producirse además de la hidrólisis de las unidades de N-vinilformamida una hidrólisis de los grupos éster con formación de unidades de alcohol vinílico. Esto es en particular el caso cuando se realiza la hidrólisis de los copolímeros en presencia de disolución de hidróxido de sodio. Igualmente, el acrilonitrilo polimerizado se modifica químicamente durante la hidrólisis. Según esto se producen por ejemplo grupos amida o grupos carboxilo. Los homopolímeros o copolímeros

25 que contienen unidades de vinilamina pueden contener eventualmente hasta el 20 % en mol de unidades de amidina, que se producen por ejemplo mediante reacción de ácido fórmico con dos grupos amino adyacentes o mediante reacción intramolecular de un grupo amino con un grupo amida adyacente por ejemplo de N-vinilformamida polimerizada. Las masas molares promedio Mw de los polímeros que contienen unidades de vinilamina ascienden a por ejemplo de 500 a 10 millones, preferentemente de 750 a 5 millones y de manera especialmente preferente de 1000 a 2 millones (determinadas mediante dispersión de luz). Este intervalo de masas molares corresponde por ejemplo a valores de K de 30 a 150, preferentemente de 60 a 90 (determinados según H. Fikentscher en disolución acuosa al 5 % de cloruro de sodio a 25 °C, un valor de pH de 7 y una concentración de polímeros del 0,5 % en peso). De manera especialmente preferente se usan polímeros catiónicos que tienen los valores de K de 85 a 90.

35 Los polímeros que contienen unidades de vinilamina se usan preferentemente en forma libre de sal. Las disoluciones acuosas libres de sal de polímeros que contienen unidades de vinilamina pueden prepararse por ejemplo a partir de las disoluciones de polímeros que contienen sal descritas anteriormente con ayuda de una ultrafiltración de membranas adecuadas con límites de separación de por ejemplo 1000 a 500000 Dalton, preferentemente de 10000 a 300000 Dalton.

40 Pueden usarse como polímeros catiónicos también derivados de polímeros que contienen unidades de vinilamina. Así es posible por ejemplo preparar a partir de los polímeros que contienen unidades de vinilamina mediante amidación, alquilación, formación de sulfonamida, formación de urea, formación de tiourea, formación de carbamato, acilación, carboximetilación, fosfometilación o adición de Michael de los grupos amino del polímero una pluralidad de derivados adecuados. De especial interés son en este caso las polivinilguanidinas no reticuladas, que son accesibles mediante reacción de polímeros que contienen unidades de vinilamina, preferentemente polivinilaminas,

45 con cianamida (R¹R²N-CN, en la que significan R¹, R²= H, alquilo C₁ a C₄, cicloalquilo C₃ a C₆, fenilo, bencilo, fenilo o naftilo alquilsustituido), véase el documento US-A-6.087.448, columna 3, línea 64 a columna 5, línea 14.

A los polímeros que contienen unidades de vinilamina pertenecen también polímeros de injerto hidrolizados de por ejemplo N-vinilformamida en polialquilenglicoles, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilformamidas, polisacáridos tales como almidón, oligosacáridos o monosacáridos. Los polímeros de injerto pueden obtenerse polimerizando por radicales por ejemplo N-vinilformamida en medio acuoso en presencia al menos de una de las bases de injerto mencionadas eventualmente junto con otros monómeros que pueden copolimerizarse e hidrolizando las unidades de vinilformamida injertadas a continuación de manera conocida para obtener unidades de vinilamina.

Los polímeros que contienen unidades de vinilamina que se tienen en consideración preferentemente son homopolímeros de vinilamina con un grado de hidrólisis del 1 % al 100 % en mol, preferentemente del 25 % al 100 % en mol, así como hasta el 1 % al 100 % en mol, preferentemente hasta el 25 % al 100 % en mol de copolímeros hidrolizados de vinilformamida y acetato de vinilo, alcohol vinílico, vinilpirrolidona o acrilamida respectivamente con valores de K de 30 a 150, en particular de 60 a 90.

Los polímeros que contienen unidades de vinilamina se usan en las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención como coloides protectores para agentes de encolado reactivos, para obtener dispersiones acuosas de agente de encolado que presentan tanto una elevada velocidad de la formación de encolado como una estabilidad en almacenamiento suficiente.

- 5 Son agentes de encolado reactivos adecuados para las dispersiones de acuerdo con la invención por ejemplo dímeros de alquil(C₁₂-C₂₂)ceteno, anhídridos de ácido alquil(C₅ a C₂₂)succínico o alquenil(C₅ a C₂₂)succínico, alquil(C₁₂ a C₃₆)isocianatos y/o isocianatos orgánicos tales como dodecilisocianato, octadecilisocianato, tetradecilisocianato, hexadecilisocianato, eicosilisocianato y decilisocianato. Los agentes de encolado en masa
10 usados preferentemente son dímeros de alquilceteno y anhídridos de ácido alquilsuccínico o alquenilsuccínico de cadena larga.

Son ejemplos de dímeros de alquilceteno tetradecilidiceteno, estearildiceteno, laurildiceteno, palmitildiceteno, oleildiceteno, behenildiceteno o sus mezclas. Además son adecuados alquildicetenos con distintos grupos alquilo tales como estearilpalmitildiceteno, behenilestearildiceteno, beheniloleildiceteno o palmitilbehenildiceteno. Preferentemente se usan estearildiceteno, palmitildiceteno, behenildiceteno o mezclas de behenildiceteno y
15 estearildiceteno. Los anhídridos de ácido succínico sustituidos adecuados como agentes de encolado reactivos son por ejemplo anhídrido de ácido decenilsuccínico, anhídrido de ácido n-octadecenilsuccínico, anhídrido de ácido dodecenilsuccínico y anhídrido de ácido n-hexadecenilsuccínico.

Habitualmente, las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención tienen un contenido en agentes de encolado reactivos del 1 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión. Por ejemplo, las dispersiones tienen un contenido del 1 % al 50 % en peso, preferentemente del 5 % al 35 % en peso, con respecto al peso total de la
20 dispersión, en alquil(C₁₂-C₂₂)dicetenos. Con el uso de anhídridos de ácido alquil(C₅ a C₂₂)succínico o alquenil(C₅ a C₂₂)succínico asciende su contenido a por ejemplo del 1 % al 25 % en peso, preferentemente del 2 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

Los alquildicetenos y anhídridos de ácido alquenilsuccínico o alquilsuccínico de cadena larga que se tienen en consideración preferentemente como agentes de encolado así como procedimientos para la preparación de dispersiones acuosas aniónicamente ajustadas de tales agentes de encolado reactivos se conocen por el documento WO-A-00/23651, véanse las páginas 2 a 12. Para la preparación de dispersiones de agentes de encolado se calientan los agentes de encolado reactivos habitualmente hasta una temperatura por encima de su punto de fusión y en forma fundida se emulsiona en agua con acción de fuerzas de cizallamiento. El anhídrido de
25 ácido alquenilsuccínico líquido puede emulsionarse ya a temperatura ambiente. Para ello se usan por ejemplo homogeneizadores. Para estabilizar los agentes de encolado dispersados en la fase acuosa se usa al menos un agente de dispersión aniónico del grupo de los productos de condensación de

- (a) ácido naftalensulfónico y formaldehído
(b) fenol, ácido fenolsulfónico y formaldehído,
35 (c) ácido naftalensulfónico, formaldehído y urea así como
(d) fenol, ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea.

Los agentes de dispersión aniónicos pueden encontrarse tanto en forma de los ácidos libres, de las sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo y/o de las sales de amonio. Las sales de amonio pueden derivarse tanto de amoniaco como de aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo son adecuadas las sales de amonio de dimetilamina, trimetilamina, hexilamina, ciclohexilamina, dicitohexilamina, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina. Los productos de condensación descritos anteriormente se conocen y pueden obtenerse en el comercio. Éstos se preparan mediante condensación de los componentes mencionados, pudiéndose usar en lugar de los ácidos libres también las correspondientes sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio. Como catalizador en la condensación son adecuados por ejemplo ácidos tales ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico y ácido fosfórico. El ácido naftalensulfónico o sus sales de metal alcalino se condensan con formaldehído preferentemente en la proporción molar de 1 : 0,1 a 1 : 2 y en la mayoría de los casos en la proporción molar de 1 : 0,5 a 1 : 1. La proporción molar para la preparación de condensados de fenol, ácido fenolsulfónico y formaldehído se encuentra igualmente en el intervalo indicado anteriormente, usándose mezclas discrecionales de fenol y ácido fenolsulfónico en lugar de ácido naftalensulfónico en la condensación con formaldehído. En lugar de ácido fenolsulfónico pueden usarse también las sales de metal alcalino y de amonio del ácido fenolsulfónico. La condensación de las sustancias de partida indicadas anteriormente puede realizarse eventualmente de manera adicional en presencia de urea. Por ejemplo se usa, con respecto a ácido naftalensulfónico o a la mezcla de fenol y ácido fenolsulfónico, de 0,1 a 5 mol de urea por mol de ácido naftalensulfónico o por mol de la mezcla de fenol y ácido fenolsulfónico.

Los productos de condensación tienen por ejemplo masas molares en el intervalo de 800 a 100000, preferentemente de 1000 a 30000 y en particular de 4000 a 25000. Preferentemente se usa como agentes de dispersión aniónicos sales que se obtienen por ejemplo mediante neutralización de los productos de condensación con hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o amoniaco. El valor de pH de las sales se encuentra por ejemplo en el

intervalo de 7 a 10.

Además se tienen en consideración como agentes de dispersión aniónicos ácido ligninsulfónico y sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio.

Como agentes de dispersión aniónicos son adecuados además copolímeros anfífilos de

- 5 (i) monómeros hidrófobos monoetilénicamente insaturados y
- (ii) monómeros hidrófilos con un grupo aniónico tal como ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados o sus mezclas.

Son monómeros hidrófobos monoetilénicamente insaturados adecuados

- 10 (a) por ejemplo olefinas con 2 a 150 átomos de C, estireno, α -metilestireno, etilestireno, 4-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de ácidos carboxílicos C_3 a C_5 monoetilénicamente insaturados y alcoholes monohidroxilados, amidas del ácido acrílico o ácido metacrílico con alquil(C_1 a C_{24})aminas, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados con 2 a 24 átomos de C, diésteres del ácido maleico o ácido fumárico con
- 15 alcoholes C_1 a C_{24} monohidroxilados, éteres vinílicos de alcoholes con 3 a 24 átomos de C o mezclas de los compuestos mencionados.

Los copolímeros anfífilos contienen como monómeros hidrófilos (b) por ejemplo ácidos carboxílicos C_3 a C_{10} monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico, sales de los monómeros mencionados o sus mezclas como monómeros hidrófilos con un grupo aniónico de manera polimerizada.

- 20 Se prefieren especialmente dispersiones acuosas de agentes de encolado que contienen como agentes de dispersión aniónicos copolímeros anfífilos de

- (a) α -olefinas con 4 a 12 átomos de C, estireno o sus mezclas como monómeros hidrófobos y
- (b) ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, semiésteres de ácido maleico y alcoholes con 1 a 25 átomos de C o productos de alcoxilación de tales alcoholes, semiamidas del ácido maleico, sales de los monómeros
- 25 mencionados o mezclas de estos compuestos como monómeros hidrófilos con un grupo aniónico

polimerizados y tienen una masa molar M_w de 1500 a 100000.

- Se prefieren como agentes de dispersión aniónicos copolímeros de anhídrido maleico con olefinas C_4 a C_{12} , de manera especialmente preferente olefinas C_8 tales como octeno-1 y diisobuteno. Se prefiere muy especialmente diisobuteno. La proporción molar entre anhídrido maleico y olefina se encuentra por ejemplo en el intervalo de 0,9 : 1 a 3:1, preferentemente de 0,95 : 1 a 1,5 : 1. Estos copolímeros se usan preferentemente en forma hidrolizada como
- 30 disoluciones o dispersiones acuosas, encontrándose abierto el grupo anhídrido y estando neutralizados los grupos carboxilo preferentemente en parte o totalmente. Para la neutralización se usan las siguientes bases: bases de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sales de metal alcalinotérreo tales como hidróxido de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, amoníaco, aminas
- 35 primarias, secundarias o terciarias tales como trietilamina, trietanolamina, dietanolamina, etanolamina, morfina etc.

- Siempre que los copolímeros anfífilos en forma del ácido libre no sean solubles en agua suficientemente, se usan en forma de sales solubles en agua, por ejemplo se usan las correspondientes sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio. La masa molar M_w de los copolímeros anfífilos asciende a por ejemplo de 800 a 250000, en la mayoría de los casos de 1000 a 100000 y se encuentra preferentemente en el intervalo de 3000 a 20000, en particular de 1500 a 10000. Los índices de acidez de los copolímeros anfífilos ascienden a por ejemplo de 50 mg de KOH/g de polímero a 500 mg de KOH/g de polímero, preferentemente de 150 mg de KOH/g de polímero a 300 mg de KOH/g de polímero.
- 40

- Los copolímeros anfífilos se usan por ejemplo en cantidades del 0,05 % al 20 %, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso, con respecto al agente de encolado reactivo, como agente de dispersión aniónico para la preparación de las dispersiones de agente de encolado. Preferentemente los copolímeros anfífilos se usan en cantidades del 0,1 % al 2 %, en particular del 0,6 % al 1 % en peso, con respecto al agente de encolado que va a dispersarse.
- 45

El contenido en agentes de dispersión aniónicos en la dispersión acuosa asciende a por ejemplo del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 2,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,01 % al 1 % en peso.

- 50 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención pueden contener otros componentes, tales como por ejemplo sustancias hidrófobas no reactivas con celulosa que contribuyen a la mejora de la estabilidad y están descritas por ejemplo en los documentos EP-A-437 764 y EP-A-658 228. Como sustancias no reactivas con celulosa se tienen en consideración por ejemplo ácidos grasos, amidas grasas y ésteres grasos así como ceras. Ciertos ejemplos de ello

sin pretender ser exhaustivo son estearato de behenilo, miristato de estearilo, estearato de isododecilo, carbonato de dioleilo, carbonato de oleilestearilo, oleil-N,N-diesteriluretano, parafina, dioleato de glicerina, trisoleato de glicerina y tris-estearato de glicerina.

5 Además pueden estar contenidas adicionalmente en las dispersiones de acuerdo con la invención dispersiones poliméricas acuosas finamente divididas que son un agente de encolado para papel. Tales dispersiones poliméricas se conocen por ejemplo por el documento EP-B-0 051 144, el documento EP-B-0 257 412, el documento EP-B-0 276 770, el documento EP-B-0 058 313 y el documento EP-B-0150 003. Tales dispersiones poliméricas que actúan como agente de encolado para papel pueden obtenerse por ejemplo polimerizando de 1 a 32 partes en peso de una mezcla de

10 (a) estireno, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,

(b) ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico de alcoholes C_1 a C_{18} y/o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C_2 a C_4 saturados y eventualmente

(c) otros monómeros que pueden copolimerizarse monoetilénicamente insaturados

15 en disolución acuosa en presencia de 1 parte en peso de un copolímero en disolución tal como se describe en el documento WO-A-96/31650 y la bibliografía citada en el mismo.

20 Como monómeros del grupo (a) se tienen en consideración estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo o mezclas de estireno y acrilonitrilo o estireno y metacrilonitrilo. Como monómeros del grupo (b) se usan ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de alcoholes C_1 a C_{18} y/o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C_2 a C_4 saturados. Preferentemente se usan como monómero del grupo (b) acrilatos de butilo y metacrilatos de butilo, por ejemplo acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de isobutilo. Los monómeros del grupo (c) son por ejemplo butadieno, isopreno, ácidos carboxílicos C_3 a C_5 monoetilénicamente insaturados, ácido acrilamidometilpropansulfónico, vinilsulfonato de sodio, vinilimidazol, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, N-vinilimidazolina y polímeros catiónicos tales como dimetilaminopropilmetacrilamida o metocloruro de dimetilaminoetilacrilato. Por 1 parte en peso del copolímero se usan de 1 a 32 partes en peso de una mezcla de
25 monómeros de los componentes (a) a (c). Los monómeros de los componentes (a) y (b) pueden copolimerizarse a este respecto en una proporción discrecional, por ejemplo en la proporción molar de 0,1 : 1 a 1 : 0,1.

Los monómeros del grupo (c) se usan en el caso necesario para la modificación de las propiedades de los copolímeros.

30 Detalles para la preparación de estas dispersiones poliméricas adicionales se encuentran en el documento WO-A-96/31650 y la bibliografía citada allí.

En caso de que estas dispersiones poliméricas se usen en las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención de agentes de encolado reactivos, se prefieren aquéllas que contienen polímeros catiónicos tales como dimetilaminopropilmetacrilamida y/o acrilato de dimetilaminoetilo en combinación con estireno, acrilonitrilo, butadieno y/o éster de ácido acrílico.

35 Con el uso de tales dispersiones poliméricas asciende su contenido por regla general a del 25 % al 300 % en peso, preferentemente del 50 % al 250 % en peso y de manera especialmente preferente del 75 % al 200 % en peso con respecto al agente de encolado reactivo.

Además es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención de agentes de encolado reactivos.

40 A este respecto puede disponerse, por ejemplo, una disolución acuosa de un polímero que contiene unidades de vinilamina, al menos un agente de dispersión aniónico y opcionalmente otros componentes tales como sustancias hidrófobas no reactivas con celulosa y las dispersiones poliméricas mencionadas y puede dispersarse en la misma a temperaturas de por ejemplo 20 °C a 100 °C, preferentemente de 40 °C a 90 °C el agente de encolado reactivo. El agente de encolado se añade a este respecto preferentemente en forma de una masa fundida y se dispersa con
45 agitación o cizallamiento fuerte. En otra variante se transforma en primer lugar el agente de encolado con el agente de dispersión aniónico en una emulsión. A continuación se añade una disolución acuosa de un polímero que contiene unidades de vinilamina, y se repite la etapa de emulsión. La preparación de las dispersiones se realiza en aparatos conocidos por el experto, tales como por ejemplo homogeneizadores de alta presión, molinos coloidales y dispersadores por ultrasonidos. La dispersión producida se enfría respectivamente. De esta manera pueden
50 prepararse por ejemplo dispersiones acuosas de agente de encolado que contengan del 0,1 % al 65 % en peso, preferentemente del 1 % al 50 % en peso y de manera especialmente preferente del 5 % al 35 % en peso de un alquildiceteno o del 0,1 % al 65 % en peso, preferentemente del 1 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 25 % en peso y en particular del 2 % al 10 % en peso de un anhídrido de ácido alquenilsuccínico como agente de encolado.

55 Tales dispersiones de agente de encolado altamente concentradas tienen una viscosidad relativamente baja, por

ejemplo en el intervalo de 20 mPas a 1000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield y una temperatura de 20 °C). En la fabricación de las dispersiones acuosas, el valor de pH asciende a por ejemplo de 2 a 8 y se encuentra preferentemente en el intervalo de 3 a 4. Se obtienen por regla general dispersiones acuosas de agente de encolado con un tamaño de partícula promedio de los agentes de encolado en el intervalo de 100 nm a 3000 nm, preferentemente de 250 nm a 2000 nm. Los tamaños de partícula promedio pueden ser sin embargo, dependiendo de la elección del coloide protector y del agente de dispersión aniónico también inferior a 100 nm, por ejemplo entre 50 nm y 100 nm, o sin embargo superior a 3000 nm, por ejemplo hasta 4 µm.

Las dispersiones de acuerdo con la invención se usan como agente de encolado en masa en la fabricación de papel, cartulina y cartón. La fabricación de papel, cartulina y cartón se realiza habitualmente mediante deshidratación de una suspensión de fibras de celulosa. Como fibras de celulosa se tienen en consideración todos los tipos habituales para ello, por ejemplo fibras de celulosa de pasta de madera y todas las fibras obtenidas de plantas anuales. A la pasta de madera pertenecen por ejemplo pasta mecánica de madera, pasta termomecánica (TMP), pasta quimioteermomecánica (CTMP), pasta mecánica a presión, pasta de papel semiquímica, pasta de papel de alto rendimiento y *Refiner Mechanical Pulp*, pulpa mecánica refinada (RMP) así como papel usado. Además son adecuadas pastas de madera que puedan usarse en forma blanqueada o no blanqueada. Ciertos ejemplos de ello son pasta de madera al sulfato, pasta de madera al sulfito y pasta de madera a la sosa. Preferentemente se usan pastas de madera no blanqueadas que se designan también como pasta de celulosa dura no blanqueada. Los materiales de fibra mencionados pueden usarse solos o en mezcla.

El valor de pH de la suspensión de fibras de celulosa asciende a por ejemplo de 4 a 8, preferentemente de 6 a 8. La deshidratación de la pasta de papel puede realizarse de manera discontinua o continua en una máquina para hacer papel.

Tras la deshidratación de la pasta de papel y el secado del producto de papel se obtienen productos de papel encolados en la masa tal como papel, cartulina o cartón con un peso por unidad de superficie de por ejemplo 20 g/m² a 400 g/m², preferentemente de 40 g/m² a 220 g/m².

La deshidratación de la pasta de papel se realiza preferentemente de manera adicional en presencia de un agente de retención. Además de agentes de retención aniónicos o agentes de retención no iónicos tales como poli(acrilamidas se usan preferentemente polímeros catiónicos como coadyuvante de retención y como coadyuvante de deshidratación. Debido a ello se consigue una mejora significativa de la capacidad del papel de pasar por la máquina de las máquinas para hacer papel.

Como agente de retención catiónico pueden usarse todos los productos que pueden obtenerse en el comercio para ello. Según esto se trata por ejemplo de poli(acrilamidas catiónicas, poli(cloruros de dialildimetilamonio), polivinilaminas de alto peso molecular, polivinilaminas de alto peso molecular con valores de K de más de 150, polietileniminas, poliaminas con una masa molar superior a 50000, poliaminas modificadas que están injertadas con etilenimina y eventualmente están reticuladas, poliéteramidas, polivinilimidazoles, polivinilpirrolidinas, polivinilimidazolinas, poliviniltetrahidropirinas, poli(dialquilaminoalquilviniléteres), poli((met)acrilatos de dialquilaminoalquilo) en forma protonada o en forma cuaternaria así como de poliamidoaminas de un ácido dicarboxílico tal como ácido adípico y polialquilenpoliaminas tales como dietilentriaminamina, que están injertadas con etilenimina y están reticuladas con diclorhidrinaéteres de polietilenglicol de acuerdo con la enseñanza del documento DE-B-24 34 816 o de poliamidoaminas, que con epiclorhidrina se convierten en productos de condensación solubles en agua así como de copolímeros de acrilamida o metacrilamida y acrilatos o metacrilatos de dialquilaminoetilo, por ejemplo copolímeros de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo en forma de la sal con ácido clorhídrico o en forma cuaternaria con cloruro de metilo. Otros agentes de retención adecuados son los denominados sistemas de micropartículas de polímeros catiónicos tales como almidón catiónico y ácido silícico finamente dividido o de polímeros catiónicos tales como poli(acrilamida catiónica y bentonita.

Los polímeros catiónicos que se usan como agente de retención tienen, por ejemplo, valores de K según Fikentscher de más de 150 (determinados en disolución acuosa al 5 % de cloruro de sodio con una concentración de polímero del 0,5% en peso, una temperatura de 25 °C y un valor de pH de 7). Se usan preferentemente en cantidades del 0,01 % al 0,3 % en peso, con respecto a fibras de celulosa secas.

En caso necesario pueden añadirse otros coadyuvantes, tal como se conocen por el experto por la bibliografía, a la pasta de papel antes de la formación de hojas. A este respecto se trata por ejemplo de agentes de fijación, solidificadores y antiespumantes.

Además, la presente invención se refiere al uso de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención descritas anteriormente como agente de encolado en masa para la fabricación de papel, cartulina y cartón.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención, sin embargo sin limitarla.

En caso de que por el contexto no resulte lo contrario, los datos de porcentaje en los ejemplos significan porcentaje en peso. Los valores de K se determinaron según H. Fikentscher, *Cellulose-Chemie*, volumen 13, 58-64 y 71-74 (1932) en disolución acuosa al 5% de cloruro de sodio a una temperatura de 25 °C y un valor de pH de 7 con una concentración de polímero del 0,5 % en peso. Las masas molares Mw de los polímeros se midieron mediante

dispersión de luz. El diámetro de partícula promedio de las partículas dispersadas de las dispersiones poliméricas se determinó tanto mediante difracción de Fraunhofer con un aparato Coulter del tipo LS 230 con un modulo de volumen pequeño como mediante microscopía electrónica. Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 22 °C.

5 Ejemplos

Duración de flotación de tinta

La duración de flotación de tinta (medida en minutos) es aquel tiempo que requiere una tinta de prueba según la norma DIN 53 126 hasta la penetración al 50 % a través de una hoja de prueba.

Valor de Cobb

- 10 La determinación se realizó según la norma DIN 53132 mediante almacenamiento de las hojas de papel durante un espacio de tiempo de 60 segundos en agua. La absorción de agua se indica en g/m².

Penetración de bordes

- 15 La hoja de papel se reviste de manera libre de estrías por los dos lados con una cinta adhesiva. Entonces se cortan tiras de la misma con las dimensiones 25 x 75 mm. Estas tiras de prueba se sumergen en un baño de peróxido de hidrógeno al 30 % a 70 °C o en un baño de ácido láctico al 3 % a 25 °C. La penetración de bordes se determina mediante diferencia de pesada de las tiras de prueba secas y de las tiras de prueba sumergidas en el baño.

Polivinilamina 1

- 20 Polímero catiónico, que se obtuvo mediante hidrólisis de poli-N-vinilformamida con un valor de K de 90 con un grado de hidrólisis del 95 % en mol (polímero que contiene el 95 % en mol de unidades de vinilamina y el 5 % en mol de unidades de vinilformamida).

Polivinilamina 2

Polímero catiónico, que se obtuvo mediante hidrólisis de poli-N-vinilformamida con un valor de K de 75 con un grado de hidrólisis del 65 % en mol (polímero que contiene el 65 % en mol de unidades de vinilamina y el 35 % en mol de unidades de vinilformamida).

- 25 Polivinilamina 3

Polímero catiónico, que se obtuvo mediante hidrólisis de poli-N-vinilformamida con un valor de K de 110 con un grado de hidrólisis del 95 % en mol (polímero que contiene el 95 % en mol de unidades de vinilamina y el 5 % en mol de unidades de vinilformamida).

Dispersión 1

- 30 Se calentaron 76 g de una disolución acuosa al 8 % en peso de la polivinilamina 1, ajustada a un valor de pH de 3,7, a una temperatura de 75 °C. Con un agitador rápido se introdujeron con agitación 3 g de una sal de sodio al 5 % en peso del producto de condensación de ácido naftalensulfónico con formaldehído en la proporción molar 1 : 0,8 y una masa molar Mw de 7000 como agente de dispersión aniónico. A continuación se añadieron igualmente con un agitador rápido 12 g de estearildiceteno. La emulsión producida se homogeneizó por medio de un homogeneizador de alta presión a 17000 kPa y 75 °C y a continuación se enfrió rápidamente con hielo. La dispersión tenía a 22 °C una viscosidad de 120 mPas y un tamaño de partícula promedio de 1,6 µm.

Dispersión 2

- 40 Se calentaron 89 g de una disolución acuosa al 3 % en peso de la polivinilamina 2, ajustada a un valor de pH de 3,4, a 75 °C. Con un agitador rápido se introdujeron con agitación 1,78 g de una sal de sodio de ligninsulfonato al 5 % en peso como agente de dispersión aniónico. A continuación se añadieron con un agitador rápido 7 g de estearildiceteno. La emulsión producida se homogeneizó por medio de un homogeneizador de alta presión a 19000 kPa y 75 °C y a continuación se enfrió rápidamente con hielo. La dispersión tenía a 22 °C una viscosidad de 20 mPas y un tamaño de partícula promedio de 0,98 µm.

Dispersión 3

- 45 Se calentaron 68 g de una disolución acuosa al 8 % en peso de la polivinilamina 3, ajustada a un valor de pH de 3,6, a una temperatura de 75 °C. Con un agitador rápido se introdujeron con agitación 2 g de una sal de sodio de ligninsulfonato al 5 % en peso como agente de dispersión aniónico. A continuación se añadieron igualmente con un agitador rápido 15 g de estearildiceteno. La emulsión producida se homogeneizó por medio de un homogeneizador de alta presión a 17000 kPa y 75 °C y a continuación se enfrió rápidamente con hielo. La dispersión tenía a 22 °C una viscosidad de 120 mPas y un tamaño de partícula promedio de 1,6 µm.

50

Dispersión 4

Se mezclaron 20 g de la dispersión 1 por medio de un agitador intensivo con 12 g de una dispersión polimérica al 30 % en peso, preparada a partir de los monómeros estireno, acrilato de butilo y una acrilamida catiónica (Basoplast® 270D), con un tamaño de partícula promedio de 45 nm. La dispersión resultante tenía a 22 °C una viscosidad de 700 mPas y un tamaño de partícula promedio de 1,7 µm.

Dispersión comparativa 1

Ejemplo 1 del documento WO 6/26318

Dispersión comparativa 2

Agente de encolado 2 del documento WO 98/41565

10 **Ejemplos técnicos de aplicación****Ejemplo 1**

A una pasta de papel con una consistencia de 8 g/l de una mezcla blanqueada completamente del 70 % de pasta de madera al sulfato de pino y del 30 % de pasta de madera al sulfato de abedul con un grado de molienda de 35 ° (Schopper-Riegler) se añadieron, respectivamente con respecto a la mezcla de fibras de celulosa seca, las cantidades indicadas en la tabla 1 de dispersiones 1 a 4 así como dispersiones comparativas 1 y 2, el 20 % en peso de carbonato de calcio, el 0,6 % en peso de un almidón de maíz catiónico y el 0,04 % en peso de una poliacrilamida catiónica (Polymin® KE2020) como agente de retención. El valor de pH de las mezclas se ajustó a 7. Las mezclas se procesaron a continuación en un formador de hojas Rapid-Köthen para obtener una hoja con un peso por unidad de superficie de 80 g/m². La hoja se secó entonces en un cilindro de secado calentado con vapor a una temperatura de 90 °C hasta obtener un contenido en agua del 7 %. Directamente tras el secado se determinó el valor de Cobb de las hojas. Las hojas se almacenaron entonces durante 24 horas a 25 °C y una humedad del aire relativa del 50 %. Las mediciones se repitieron a continuación. Los resultados obtenidos a este respecto están indicados en la tabla 1.

Tabla 1

N.º de prueba	Dispersión	[% en peso de] estearildiceteno, con respecto a la pasta de papel seca	Cobb 60 en g/m ² inmediatamente	Cobb 60 en g/m ² tras 24 h	Duración de flotación de tinta tras 24 h en min
1	Dispersión comparativa 1	0,9	48	25	45
2	Dispersión comparativa 2	0,9	45	25	46
3	Dispersión 1	0,9	32	24	50
4	Dispersión 2	0,9	34	23	55
5	Dispersión 3	0,9	37	24	55
6	Dispersión 4	0,9	30	22	60

Los n.º de prueba 1 y 2 son ejemplos comparativos, las pruebas 3 a 6 son ejemplos de acuerdo con la invención.

25 **Ejemplo 2**

A una pasta de papel con una consistencia de 8 g/l del 100 % de papel usado se añadieron, respectivamente con respecto a la mezcla de fibras de celulosa seca, las cantidades indicadas en la tabla 2 de dispersiones 1 a 4 así como dispersiones comparativas 1 y 2, el 0,6 % en peso de un almidón de maíz catiónico y el 0,04 % en peso de una poliacrilamida catiónica (Polymin® KE2020) como agente de retención. El valor de pH de las mezclas se ajustó a 7. Las mezclas se procesaron a continuación en un formador de hojas Rapid-Köthen para obtener una hoja con un peso por unidad de superficie de 100 g/m². La hoja se secó entonces en un cilindro de secado calentado con vapor a una temperatura de 90 °C hasta obtener un contenido en agua del 7 %. Las hojas se almacenaron entonces durante 24 horas a 25 °C y una humedad del aire relativa del 50 %. Las mediciones se repitieron a continuación. Los resultados obtenidos a este respecto están indicados en la tabla 2.

35

Tabla 2

N.º de prueba	Dispersión	[% en peso de] estearildiceteno, con respecto a la pasta de papel seca	Cobb 60 en g/m ² tras 24 h	Duración de flotación de tinta tras 24 h en min
7	Dispersión comparativa 1	1,3	42	33
8	Dispersión comparativa 2	1,3	39	37
9	Dispersión 1	1,3	29	55
10	Dispersión 2	1,3	30	52
11	Dispersión 3	1,3	26	60
12	Dispersión 4	1,3	30	53

Los n.º de prueba 7 y 8 son ejemplos comparativos, las pruebas 9 bis 12 son ejemplos de acuerdo con la invención.

Ejemplo 3

5 A una pasta de papel con una consistencia de 8 g/l de una mezcla blanqueada completamente del 70 % de pasta de
 10 madera al sulfato de pino y del 30 % de pasta de madera al sulfato de abedul con un grado de molienda de 35 °
 (Schopper-Riegler) se añadieron, respectivamente con respecto a la mezcla de fibras de celulosa seca, las
 cantidades indicadas en la tabla 3 de dispersiones 1 a 4 así como dispersiones comparativas 1 y 2, el 20 % en peso
 de carbonato de calcio, el 0,75 % en peso de un almidón de maíz catiónico y el 0,04 % en peso de una
 15 poliacrilamida catiónica (Polymin® KE2020) como agente de retención. El valor de pH de las mezclas se ajustó a 7.
 Las mezclas se procesaron a continuación en un formador de hojas Rapid-Köthen para obtener una hoja con un
 peso por unidad de superficie de 150 g/m². La hoja se secó entonces en un cilindro de secado calentado con vapor a
 una temperatura de 90 °C hasta obtener un contenido en agua del 7 %. A continuación se revistieron de manera libre
 de estrías las hojas por los dos lados con una cinta adhesiva. De las hojas se cortaron tiras con las dimensiones 25
 x 75 mm. Las tiras de prueba se sumergieron en un baño de peróxido de hidrógeno al 30 % a 70 °C o en un baño de
 ácido láctico al 3 % a 25 °C. La penetración de bordes se determinó mediante diferencia de pesada. Los resultados
 obtenidos a este respecto están indicados en la tabla 3.

Tabla 3

N.º de prueba	Dispersión	[% en peso de] estearildiceteno, con respecto a la pasta de papel seca	Penetración de bordes de peróxido en kg/m ²	Penetración de bordes de ácido láctico en kg/m ²
13	Dispersión comparativa 1	2,0	2,45	0,76
14	Dispersión comparativa 2	2,0	1,98	0,76
15	Dispersión 1	2,0	1,23	0,54
16	Dispersión 2	2,0	1,42	0,44
17	Dispersión 3	2,0	1,34	0,51
18	Dispersión 4	2,0	1,51	0,49

Los n.º de prueba 13 y 14 son ejemplos comparativos, las pruebas 15 bis 18 son ejemplos de acuerdo con la invención

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de agentes de encolado reactivos, que contienen como coloide protector polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina, **caracterizadas porque** el coloide protector contiene menos del 0,0001 % en peso, con respecto al coloide protector, de dicetenos.
- 5 2. Dispersión acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el coloide protector está esencialmente libre de dicetenos.
3. Dispersiones acuosas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** las dispersiones acuosas contienen menos del 1 % en peso, con respecto a la dispersión acuosa, de almidón catiónico.
- 10 4. Dispersiones acuosas según la reivindicación 3, **caracterizadas porque** las dispersiones acuosas están esencialmente libres de almidón catiónico.
5. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** en caso de los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina se trata de homopolímeros o copolímeros de N-vinilformamida hidrolizados en del 1 % al 100 % en mol.
- 15 6. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina presentan un peso molecular promedio Mw de 1000 a 2 millones.
7. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas porque** el contenido en coloide protector asciende a del 10 % al 100 % en peso, con respecto al agente de encolado reactivo.
- 20 8. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** como agente de encolado reactivo se usan dímeros de alquil(C₁₂ a C₂₂)ceteno, anhídridos de ácido alquil(C₅ a C₂₂)succínico o alquenil(C₅ a C₂₂)succínico y/o alquil(C₁₂ a C₃₆)isocianatos.
9. Dispersiones acuosas según la reivindicación 8, **caracterizadas porque** el contenido en agentes de encolado reactivos asciende a del 1 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.
- 25 10. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se homogeneizan en una mezcla acuosa los agentes de encolado reactivos y los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina en presencia de un agente de dispersión aniónico a temperaturas de 20 °C a 100 °C con la acción de fuerzas de cizallamiento.
11. Procedimiento para el encolado en masa de papel, cartulina y cartón mediante adición de dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 9 para obtener una suspensión acuosa de fibras de celulosa y deshidratación de la pasta de papel.
- 30 12. Uso de las dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 9 como agente de encolado en masa en la fabricación de papel, cartulina, cartón y cartón para líquidos.