

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 370**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

D21H 19/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2011 E 11724644 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2580257**

54 Título: **Dispersiones poliméricas de compuestos vinil aromáticos y monómeros de acrilato, preparadas en presencia de semilla de látex y compuestos de hidratos de carbono**

30 Prioridad:

14.06.2010 EP 10165832

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

19.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIDT-THÜMMES, JÜRGEN;
EVSTATIEVA, ELITSA;
MOREL, AURELIE;
LAWRENZ, DIRK y
SEYFFER, HERMANN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 370 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 poliméricas de compuestos vinilaromáticos y monómeros de acrilato, preparadas en presencia de semilla de látex y compuestos de hidratos de carbono

5 La invención se refiere a dispersiones poliméricas acuosas y procedimientos para su preparación. Las dispersiones poliméricas pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de compuestos vinilaromáticos, determinados monómeros de acrilato, ácidos etilénicamente insaturados y opcionalmente otros monómeros etilénicamente insaturados, realizándose la polimerización en emulsión en medio acuoso en presencia de iniciadores, látex de semilla así como al menos un compuesto de hidrato de carbono.

10 Por el documento EP-A 0 536 597 se conocen dispersiones poliméricas acuosas que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión por radicales de monómeros insaturados en presencia al menos de un producto de degradación del almidón, que se prepara mediante hidrólisis de almidón nativo o almidón químicamente modificado en fase acuosa y que presenta un peso molecular promediado en peso Mw de 2.500 a 25.000. Como monómeros insaturados se usan por ejemplo mezclas de monómeros que contienen del 50 % al 100 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que presentan de 1 a 12 átomos de C y/o estireno o del 70 % al 15 100 % en peso de estireno y/o butadieno. Las dispersiones poliméricas se usan como aglutinante, adhesivo, agente de encolado para fibras o para la preparación de revestimiento. Estos productos no pueden satisfacer las instalaciones para estucar papel modernas, de marcha rápida, dado que desarrollan una alta presión de rasqueta.

20 Por el documento WO 99/09251 se conoce un producto de copolímero de almidón y un procedimiento para su preparación. El producto de copolímero de almidón ha de considerarse como producto de reacción de almidón y al menos un monómero que puede polimerizarse por radicales. Para preparar dispersiones acuosas de tales productos se usa una solución o dispersión acuosa de un almidón degradado que tiene en solución acuosa a una temperatura de 25 °C una viscosidad intrínseca η de 0,07 dl/g a 0,35 dl/g. La polimerización se conduce de modo que a la solución o dispersión acuosa del almidón degradado calentada hasta la temperatura de polimerización se añade en primer lugar una parte de los monómeros y del iniciador radicalario y tras el arranque de la polimerización se 25 dosifican otras porciones de monómeros e iniciador, añadiéndose al menos el 75 % de los monómeros totales después de más de una hora tras el inicio de la polimerización. Las dispersiones se usan para la preparación de revestimientos y como aglutinante para productos de papel. El poder aglutinante de tales productos es, sin embargo, insuficiente.

30 Por el documento WO 2009/123637 se conocen composiciones de revestimiento de papel que contienen un copolímero que se prepara mediante polimerización de monómeros insaturados en presencia de hidratos de carbono con un equivalente de dextrosa de 10 a 35.

35 Los aglutinantes conocidos para masas para estucar papel a base de copolímeros de compuestos vinilaromáticos y otros monómeros, preparados en presencia de compuestos de hidratos de carbono no son aún completamente satisfactorios en todos los aspectos. Los aglutinantes a base de estireno y butadieno tienen el inconveniente de que durante su preparación pueden producirse productos secundarios indeseados, tales como por ejemplo 4-fenilciclohexeno (4-PCH), el producto de adición de Diels-Alder de estireno y butadieno o 4-vinilciclohexeno (4-VCH), un dímero de butadieno. Los copolímeros de este tipo pueden usarse, por tanto, en aplicaciones en las que es importante la seguridad del producto y la pureza especialmente alta, tales como por ejemplo la fabricación de envases para alimentos o cartones para bebidas, sólo de manera limitada o tras purificación costosa y cara. Otras 40 propiedades importantes para un uso en agentes para estucar papel son una resistencia al repelado lo más alta posible, una viscosidad lo más baja posible con alto cizallamiento y una presión de rasqueta lo más baja posible durante la aplicación de la masa para estucar sobre una banda de papel.

45 La invención se basaba en el objetivo de facilitar dispersiones poliméricas acuosas con una alta seguridad del producto, debiendo presentar las dispersiones un alto poder aglutinante, una resistencia al repelado lo más alta posible, una viscosidad lo más baja posible con alto cizallamiento y una presión de rasqueta lo más baja posible durante la aplicación de una masa para estucar sobre una banda de papel.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención con una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de

- 50 (a) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un compuesto vinilaromático,
 (b) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un monómero de acrilato seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C10 y metacrilatos de alquilo C1 a C10,
 (c) de 0,1 a 10 partes en peso al menos de un ácido etilénicamente insaturado y
 (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100 y realizándose la polimerización en emulsión en medio 55 acuoso en presencia de iniciadores que forman radicales, látex de semilla así como al menos un compuesto de hidrato de carbono en forma de un almidón degradado.

Es objetivo de la invención también un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas a base de copolímeros de compuestos vinilaromáticos y monómeros de acrilato mediante polimerización en emulsión

de los monómeros en medio acuoso en presencia de un compuesto de hidrato de carbono y de iniciadores que forman radicales, caracterizado porque se usan en la polimerización en emulsión iniciada por radicales

- (a) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un compuesto vinilaromático,
- (b) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un monómero de acrilato seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C10 y metacrilatos de alquilo C1 a C10,
- (c) de 0,1 a 10 partes en peso al menos de un ácido etilénicamente insaturado y
- (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100 y realizándose la polimerización en emulsión en medio acuoso en presencia de iniciadores que forman radicales, látex de semilla así como al menos un compuesto de hidrato de carbono en forma de un almidón degradado.

Los compuestos vinilaromáticos se usan como monómeros en una cantidad de 19,9 a 80 partes en peso, preferentemente de 25 a 70 partes en peso y en particular de 25 a 60 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de monómeros. Los compuestos vinilaromáticos son por ejemplo estireno, α -metilestireno y viniltolueno. Se prefieren estireno, metilestireno y su mezcla. De manera especialmente preferente se usa estireno.

Los monómeros de acrilato se usan en una cantidad de 19,9 a 80 partes en peso, preferentemente de 25 a 70 partes en peso y en particular de 25 a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de monómeros. Los monómeros de acrilato se seleccionan de acrilatos de alquilo C1 a C10 y metacrilatos de alquilo C1 a C10. Según esto se trata de ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes monohidroxilados C1 a C10, tales como por ejemplo acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, metacrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilatos de pentilo, metacrilatos de pentilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo o acrilato de propilheptilo. Se prefieren los monómeros de acrilato seleccionados de acrilatos de alquilo C1 a C8 y metacrilatos de alquilo C1 a C8, en particular de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de propilheptilo y su mezcla. Se prefiere especialmente acrilato de n-butilo.

Los ácidos etilénicamente insaturados se usan como monómeros en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 8 partes en peso o de 1 a 6 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de monómeros. Los ácidos etilénicamente insaturados son por ejemplo ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se usan preferentemente ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ciertos ejemplos de ello son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido vinil-láctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Los ácidos etilénicamente insaturados pueden usarse en la polimerización en forma de los ácidos libres así como en forma parcial o completamente neutralizada con bases adecuadas. Preferentemente se usa solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio o amoníaco como agente de neutralización.

Opcionalmente pueden usarse aún otros compuestos etilénicamente insaturados distintos de los monómeros mencionados hasta ahora. Los otros monómeros pueden usarse en cantidades de 0 a 20 partes en peso, por ejemplo en una cantidad de 0,1 a 15 partes en peso o de 0,5 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de las mezclas de monómeros. Otros monómeros son por ejemplo nitrilos insaturados tales como, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo; amidas de ácido carboxílico etilénicamente insaturadas tales como, por ejemplo, acrilamida y metacrilamida; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C1 a C18 saturados, tales como por ejemplo acetato de vinilo; ésteres alílicos de ácidos carboxílicos saturados, éteres vinílicos, vinilcetonas, ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, N-vinilformamida, N,N-dialquilaminoalquilacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilamidas, acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, metacrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Los otros monómeros son preferentemente monoetilénicamente insaturados. Sin embargo pueden usarse también monómeros poliinsaturados, en particular monómeros de reticulación con dos o más dobles enlaces etilénicos, por ejemplo diacrilatos de alcanodiol, por ejemplo diacrilato de butanodiol.

Preferentemente se usan

- (a) de 25 a 70 partes en peso de estireno y/o metilestireno,
- (b) de 25 a 70 partes en peso al menos de un monómero de acrilato seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C8,
- (c) de 1 a 6 partes en peso al menos de un ácido etilénicamente insaturado seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo y
- (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las

partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100.

En una forma de realización se usan

- 5 (a) de 25 a 60 partes en peso de estireno,
 (b) de 25 a 60 partes en peso de acrilato de n-butilo,
 (c) de 1 a 6 partes en peso de ácido acrílico y
 (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100.

10 En la polimerización en emulsión se usan preferentemente de 15 a 60 partes en peso, de 20 a 50 partes en peso, o de 30 a 45 partes en peso del compuesto de hidrato de carbono por 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Como almidones de partida para la preparación de los almidones degradados que van a usarse de acuerdo con la invención son adecuados todos los almidones nativos tales como almidones de maíz, trigo, avena, cebada, arroz, mijo, patatas, guisantes, tapioca, sorgo o sagú. Son de interés además aquellos almidones naturales que presentan un alto contenido en amilopectina tales como almidón de maíz de cera y almidón de patata de cera. El contenido en amilopectina de estos almidones se encuentra por encima del 90 %, en la mayoría de los casos en del 95 % al 100 %. También pueden usarse almidones químicamente modificados mediante eterificación o esterificación para la preparación de las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención. Tales productos se conocen y pueden obtenerse comercialmente. Éstos se preparan, por ejemplo, mediante esterificación de almidón nativo o almidón nativo degradado con ácidos inorgánicos u orgánicos, sus anhídridos o cloruros. De especial interés son los almidones degradados fosfatados y acetilados. El procedimiento más habitual para la eterificación de almidones consiste en el tratamiento de almidón con compuestos de halógeno orgánicos, epóxidos o sulfatos en solución alcalina acuosa. Los éteres de almidón conocidos son éteres alquílicos, éteres hidroxialquílicos, éteres carboxialquílicos y éteres alílicos. Además son adecuados los productos de reacción de almidones con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. Se prefieren especialmente almidones nativos degradados, en particular almidones nativos degradados en maltodextrina o en jarabe de glucosa. Otros almidones adecuados son almidones modificados catiónicamente, es decir compuestos de almidón que presentan grupos amino o grupos amonio. La degradación de los almidones puede realizarse enzimática, oxidativa o hidrolíticamente mediante acción de ácidos o bases. Los almidones degradados pueden obtenerse comercialmente. Sin embargo puede degradarse también un almidón natural, por ejemplo, en primer lugar enzimáticamente en medio acuoso y tras la interrupción de la degradación enzimática puede realizarse, en la solución o dispersión acuosa así obtenida del almidón degradado, la polimerización en emulsión de los monómeros de acuerdo con la invención. Los almidones degradados tienen por ejemplo una viscosidad intrínseca η_i inferior a 0,07 dl/g o inferior a 0,05 dl/g. La viscosidad intrínseca η_i de los almidones degradados se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,02 dl/g a 0,06 dl/g. La viscosidad intrínseca η_i se determina de acuerdo con la norma DIN EN1628 a una temperatura de 23 °C.

35 Un parámetro alternativo y muy corriente en la práctica para la caracterización del grado de degradación de almidones es el valor ED. ED representa equivalente de dextrosa y designa la proporción porcentual de azúcares reductores en la sustancia seca. Éste corresponde a la cantidad de glucosa (= dextrosa) que por 100 g de sustancia seca tendría la misma capacidad de reducción. El valor ED es una medida de en qué extensión se realiza la degradación de polímero, por tanto los productos obtenidos con bajo valor ED tienen una alta proporción de polisacáridos y un bajo contenido en azúcares de bajo peso molecular, mientras que los productos con alto valor ED están constituidos principalmente tan sólo por azúcares de bajo peso molecular. Las maltodextrinas preferentes presentan viscosidades intrínsecas en el intervalo de mayor o igual a aproximadamente 0,04 dl/g a 0,06 dl/g, valores ED de 3 a 20 y masas molares M_w de 15.000 g/mol a 20.000 g/mol. El jarabe de glucosa preferente presenta viscosidades intrínsecas en el intervalo de 0,02 dl/g a 0,04 dl/g, valores ED de 20 a 30 y masas molares M_w de 3.000 g/mol a 6.000 g/mol. De manera condicionada por la preparación se producen estos productos en forma de disoluciones acuosas y se sacan al mercado también como tales. Las disoluciones adecuadas de maltodextrinas presentan contenidos en sólido del 50 % al 70 %, las disoluciones adecuadas de jarabe de glucosa presentan contenidos en sólido del 70 % al 95 %. En particular pueden obtenerse maltodextrinas sin embargo también en forma secada por pulverización como polvo.

50 Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención se preparan mediante polimerización de los monómeros mencionados anteriormente en presencia de látex de semilla. El látex de semilla se usa en una cantidad de preferentemente el 0,1 % al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros.

55 El diámetro de partícula promediado en peso de la semilla de polímero usada asciende preferentemente a menos de o igual a 80 nm o menos de o igual a 60 nm y en particular menos de o igual a 50 nm o menos de o igual a 40 nm, por ejemplo de 20 a 40 nm. La determinación de los diámetros de partícula promediados en peso la conoce el experto y se realiza por ejemplo por medio del procedimiento de la ultracentrifugación analítica. Por diámetro de partícula promediado en peso se entiende en este documento el valor D_{w50} promediado en peso determinado según el procedimiento de la ultracentrifugación analítica (véase para ello S.E. Harding *et al.*, Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175). Es ventajoso cuando la semilla de polímero usada es

monomodal y presenta una estrecha distribución de tamaño de partícula. Por estrecha distribución de tamaño de partícula se entenderá en el contexto de este documento que la proporción de los diámetros de partícula promediados en peso D_{w50} y los diámetros de partícula promediados en número D_{N50} , determinados según el procedimiento de la ultracentrifugación analítica, $[D_{w50}/D_{N50}]$ es inferior o igual a 2,0, preferentemente inferior o igual a 1,5 y en particular preferentemente inferior o igual a 1,2 o inferior o igual a 1,1. Habitualmente se usa la semilla de polímero en forma de una dispersión polimérica acuosa. Los datos de cantidades mencionados anteriormente se refieren a este respecto a la proporción de sólido polimérico de la dispersión acuosa de semilla de polímero; éstos están indicados por tanto como partes en peso de sólido de semilla de polímero, con respecto a 100 partes en peso de monómeros. La preparación de una semilla de polímero la conoce el experto y se realiza habitualmente de manera que se dispone una cantidad relativamente pequeña de monómeros así como una cantidad relativamente grande de emulsionantes junto con agua desionizada en un recipiente de reacción y se añade a temperatura de reacción una cantidad suficiente de iniciador de polimerización. De acuerdo con la invención se usa preferentemente una semilla de polímero con una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 50 °C, mayor o igual a 60 °C, mayor o igual a 70 °C, mayor o igual a 80 °C o mayor o igual a 90 °C. En particular se prefiere una semilla de polímero de poliestireno o una semilla de polímero de poli(metacrilato de metilo).

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede disponerse la cantidad total o una cantidad parcial de la semilla de polímero en el reactor de polimerización y puede añadirse la cantidad restante que queda eventualmente en el transcurso de la polimerización en emulsión. Preferentemente se dispone la cantidad total de semilla de polímero antes del inicio de la polimerización en el reactor de polimerización.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone junto con el compuesto de hidrato de carbono y el látex de semilla al menos el 15 % en peso del iniciador en el medio acuoso, dosificándose los monómeros y los iniciadores restantes en condiciones de polimerización en esta carga inicial. Pueden disponerse también adicionalmente al iniciador y al látex de semilla del 1 % al 10 % en peso de los monómeros que van a polimerizarse en total en la carga inicial. Los monómeros restantes y el iniciador restante se dosifican a la carga inicial entonces tras el arranque de la polimerización en condiciones de polimerización, sin embargo de manera separada entre sí. Por condiciones de polimerización se entenderá que la mezcla de reacción en la carga inicial se ha calentado hasta la temperatura necesaria, a la que transcurre la polimerización. Estas temperaturas ascienden por ejemplo a de 80 °C a 130 °C, preferentemente de 90 °C a 120 °C. La polimerización puede realizarse también con presión, por ejemplo a presiones de hasta 1.500 kPa, por ejemplo a de 200 kPa a 1.000 kPa.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan habitualmente iniciadores que forman radicales en las condiciones de reacción. Los iniciadores de polimerización adecuados son por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio o de potasio, catalizadores redox y compuestos azoicos tales como 2,2-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2-azobis(2-amidinopropano). Ciertos ejemplos de otros iniciadores adecuados son peróxido de dibenzoilo, perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidino). Preferentemente, los iniciadores se seleccionan del grupo de los peroxodisulfatos, peroxosulfatos, iniciadores azoicos, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno. De manera especialmente preferente se usan iniciadores solubles en agua, por ejemplo persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio y/o peroxodisulfato de amonio. Puede iniciarse la polimerización también con ayuda de rayos ricos en energía, tales como rayos de electrones o mediante irradiación con luz UV.

Los iniciadores se usan por ejemplo en cantidades de hasta el 2 % en peso, preferentemente hasta al menos el 0,9 % en peso, por ejemplo del 1,0 % al 1,5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Preferentemente se disponen al menos el 15 % en peso de los iniciadores junto con el compuesto de hidrato de carbono y el látex de semilla en el medio acuoso y se dosifican en esta carga inicial los monómeros así como los iniciadores residuales en condiciones de polimerización.

Para preparar las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención se dispone por ejemplo en un reactor que puede calentarse, que está equipado con un dispositivo de mezclado, una solución acuosa del compuesto de hidrato de carbono anteriormente descrito, el látex de semilla y preferentemente al menos el 15 % en peso de la cantidad de iniciador necesaria en total. La cantidad de iniciador en la carga inicial asciende preferentemente a como máximo el 90 % en peso, en la mayoría de los casos a no más del 60 % en peso de la cantidad necesaria en total para la polimerización de los monómeros. El compuesto de hidrato de carbono provoca una buena dispersión de los monómeros y una estabilización de los polímeros finamente divididos producidos. En la polimerización en emulsión se realiza al menos un injerto parcial del compuesto de hidrato de carbono que debido a ello se incorpora de manera sólida en el polímero producido.

Para facilitar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso pueden usarse los coloides protectores usados habitualmente como agentes dispersantes y/o emulsionantes. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare

Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se tienen en consideración sustancias tensioactivas, cuyo peso molecular promediado en número se encuentra habitualmente por debajo de 2.000 g/mol o preferentemente por debajo de 1.500 g/mol, mientras que el peso molecular promediado en número de los coloides protectores se encuentra por encima de 2.000 g/mol, por ejemplo de 2.000 g/mol a 100.000 g/mol, en particular de 5.000 g/mol a 50.000 g/mol.

Los emulsionantes adecuados son por ejemplo alcoholes grasos C8 a C36 etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di- y tri-alquil(C4 a C12)-fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos C8 a C12, sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilsulfónicos C12 a C18 y sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos C9 a C18. Los emulsionantes activos catiónicos son por ejemplo compuestos con al menos un grupo amino o amonio y al menos un grupo alquilo C8-C22. En caso de que se usen conjuntamente emulsionantes y/o coloides protectores como coadyuvantes para la dispersión de los monómeros, las cantidades usadas para ello ascienden por ejemplo a del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros.

Para modificar las propiedades de los polímeros puede realizarse la polimerización en emulsión eventualmente en presencia al menos de un agente regulador de la polimerización. Los ejemplos de agentes reguladores de la polimerización son compuestos orgánicos que contienen azufre en forma unida tales como dodecilmercaptano, tiodiglicol, etiltioetanol, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, disulfuro de diisopropilo, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiourea. Otros agentes reguladores de la polimerización son aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, formiato de sodio o formiato de amonio, alcoholes tales como en particular isopropanol así como compuestos de fósforo tales como hipofosfito de sodio. En caso de que se use un agente regulador en la polimerización, entonces la cantidad usada respectivamente asciende por ejemplo a del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso, con respecto a los monómeros usados en la polimerización. Los agentes reguladores se dosifican preferentemente junto con los monómeros en la carga inicial. Sin embargo, éstos pueden estar presentes también parcial o completamente en la carga inicial. Éstos pueden dosificarse mezclados también gradualmente con respecto a los monómeros.

La polimerización en emulsión se realiza en un medio acuoso. Según esto puede tratarse por ejemplo de agua completamente desalada o también de mezclas de agua y un disolvente miscible con ésta tal como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Para polimerizar los monómeros se prepara en primer lugar una solución acuosa de almidón degradado. Esta solución puede contener eventualmente un coloide protector y/o un emulsionante en forma disuelta. La solución acuosa usada como carga inicial se calienta preferentemente hasta la temperatura, a la que debe realizarse la polimerización de los monómeros o hasta una temperatura que se encuentre por ejemplo de 5 °C a 20 °C por debajo de la temperatura de polimerización, antes de que se añada la proporción que va a disponerse del iniciador en la carga inicial. El látex de semilla forzosamente necesario puede añadirse opcionalmente o bien en la carga inicial fría o en la carga inicial calentada, en este último caso preferentemente antes de la adición de la carga inicial de iniciador. Tan pronto como se haya conseguido la temperatura de polimerización deseada respectivamente o dentro de un intervalo de tiempo de 1 a 15 minutos, preferentemente de 5 a 15 minutos tras la obtención de la temperatura de polimerización se inicia la dosificación de los monómeros. Éstos pueden bombearse en el reactor por ejemplo de manera continua en el intervalo de por ejemplo 60 minutos hasta 10 horas, en la mayoría de los casos en el intervalo de 2 a 4 horas. También es posible una adición de los monómeros que se realice de manera escalonada.

Tras la finalización de la polimerización puede añadirse eventualmente otro iniciador a la mezcla de reacción y puede realizarse una polimerización posterior a temperatura igual, más baja o también más alta que en la polimerización principal. Para completar la reacción de polimerización es necesario en la mayoría de los casos agitar la mezcla de reacción tras la adición de todos los monómeros aún durante, por ejemplo, de 1 a 3 horas a la temperatura de polimerización.

El valor de pH puede ascender en la polimerización por ejemplo a de 1 a 5. Tras la polimerización se ajusta el valor de pH por ejemplo a un valor entre 6 y 7. Se obtienen dispersiones acuosas prácticamente libres de coágulos.

Se obtiene una dispersión polimérica acuosa, cuyas partículas dispersadas presentan un diámetro de partícula promedio de preferentemente 80 nm a 160 nm, en particular de 90 nm a 150 nm. El diámetro de partícula promedio de las partículas poliméricas puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica en una dispersión polimérica acuosa a del 0,005 % al 0,01 % en peso a 23 °C con ayuda de un Autosizer IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Los datos se refieren respectivamente al diámetro promedio de la evaluación cumulante (*cumulant z-average*, promedio z cumulante) de la función de autocorrelación medida de acuerdo con la norma ISO 13321.

En una forma de realización, el contenido de sólidos de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención asciende a más del 55 % en peso, por ejemplo al menos al 60 % en peso. Un contenido de sólidos correspondientemente alto puede realizarse por ejemplo mediante el ajuste correspondiente de la cantidad de agua usada en la polimerización en emulsión y/o de las cantidades de monómeros.

Las dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con la invención pueden usarse como aglutinante, adhesivo,

agente de encolado para fibras, para la preparación de revestimientos o para la preparación de masas para estucar papel. Las dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con la invención son adecuadas tanto para encolar fibras textiles como para encolar fibras minerales, en particular fibras de vidrio. Debido a su poder de adhesión bueno, en particular en caso de uso de comonomeros que conducen a una baja temperatura de transición vítrea del copolímero (por ejemplo inferior a 20 °C), éstas pueden usarse además como adhesivo y para la preparación de revestimientos. Preferentemente se usan las dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con la invención como aglutinante en masas para estucar papel.

Un objeto de la invención es también una masa para estucar papel que contiene

(i) pigmentos inorgánicos y

(ii) una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención, descrita anteriormente y opcionalmente otros aditivos.

Las masas para estucar papel contienen además de agua en general pigmentos, aglutinantes y coadyuvantes para el ajuste de las propiedades reológicas necesarias, por ejemplo espesantes. Los pigmentos están dispersados habitualmente en agua. La masa para estucar papel contiene pigmentos en una cantidad de preferentemente al menos el 80 % en peso, por ejemplo del 80 % al 95 % en peso o del 80 % al 90 % en peso, con respecto al contenido de sólidos total. En particular se tienen en consideración pigmentos blancos. Los pigmentos adecuados son por ejemplo pigmentos de sales metálicas, tales como por ejemplo sulfato de calcio, sulfato de aluminato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio y carbonato de calcio, de los cuales se prefieren pigmentos de carbonato, en particular carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser carbonato de calcio molido (GCC, *natural ground calcium carbonate*), carbonato de calcio precipitado (PCC, *precipitated calcium carbonate*), cal o creta. Los pigmentos de carbonato de calcio adecuados están disponibles por ejemplo como Covercarb® 60, Hydrocarb® 60 o Hydrocarb® 90 ME. Otros pigmentos adecuados son por ejemplo ácidos silícicos, óxidos de aluminio, hidrato de aluminio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de cinc, caolín, arcilla, talco o dióxido de silicio. Los otros pigmentos adecuados están disponibles por ejemplo como Capim® MP 50 (arcilla), Hydragloss® 90 (arcilla) o talco C10.

La masa para estucar papel contiene al menos un aglutinante. La dispersión polimérica preparada de acuerdo con la invención puede usarse en la masa para estucar papel como único aglutinante o en combinación con otros aglutinantes. Las tareas más importantes de los aglutinantes en las masas para estucar papel son unir los pigmentos al papel y unir los pigmentos entre sí y rellenar parcialmente las cavidades entre las partículas de pigmento. Por 100 partes en peso de pigmentos se usan por ejemplo de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 25 partes en peso o de 5 a 20 partes en peso de un aglutinante orgánico (sólido, es decir sin agua u otros disolventes líquidos a 21 °C, 100 kPa).

Como otros aglutinantes se tienen en consideración aglutinantes de base natural, en particular aglutinantes a base de almidón así como aglutinantes sintéticos distintos de los polímeros preparados de acuerdo con la invención, en particular polímeros en emulsión que pueden prepararse mediante polimerización en emulsión. Por aglutinantes a base de almidón debe entenderse en este contexto cualquier almidón nativo, modificado o degradado. Los almidones nativos pueden estar compuestos de amilosa, amilopectina o sus mezclas. En el caso de almidones modificados puede tratarse de almidón oxidado, ésteres de almidón o éteres de almidón. Mediante hidrólisis puede reducirse el peso molar del almidón (almidón degradado). Como productos de degradación se tienen en consideración oligosacáridos o dextrinas. Los almidones preferentes son almidón de cereales, maíz y patata. Se prefieren especialmente almidón de cereales y maíz, de manera muy especialmente preferente almidón de cereales.

Los otros aglutinantes sintéticos distintos de los polímeros preparados de acuerdo con la invención están constituidos preferentemente en al menos el 40 % en peso, preferentemente en al menos el 60 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 80 % en peso por los denominados monómeros principales. Los monómeros principales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C1-C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Pueden mencionarse por ejemplo (met)acrilatos de alquilo con un resto alquilo C1-C10, tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y 2-acrilato de etilhexilo. En particular son adecuadas también mezclas de los (met)acrilatos de alquilo. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se tienen en consideración viniltoluenol, α -metilestireno y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Los ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres pueden mencionarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefieren viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos se mencionan etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

Los monómeros principales preferentes son (met)acrilatos de alquilo C1-C10 y mezclas de los (met)acrilatos de alquilo con compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, o hidrocarburos con 2 dobles enlaces, en particular butadieno, o mezclas de los hidrocarburos de este tipo con compuestos vinilaromáticos, en particular estireno. En mezclas de hidrocarburos alifáticos (en particular butadieno) con compuestos vinilaromáticos (en particular estireno) puede encontrarse la proporción por ejemplo entre 10:90 y 90:10, en particular de 20:80 a 80:20. Los monómeros principales especialmente preferentes son butadieno y las mezclas de butadieno y estireno mencionadas anteriormente.

Además de los monómeros principales, el polímero en emulsión adecuado como aglutinante puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. El contenido en ácidos etilénicamente insaturados en el polímero en emulsión es generalmente inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 8 % en peso y al menos el 0,1 % en peso o al menos el 1 % en peso. Otros monómeros son por ejemplo también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, o amidas tales como (met)acrilamida.

Con el uso de aglutinantes sintéticos pueden usarse conjuntamente también aglutinantes naturales tales como almidón, sin embargo no son forzosamente necesarios.

Las masas para estucar papel de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente otros aditivos y coadyuvantes, por ejemplo cargas, co-aglutinantes y espesantes para la posterior optimización de la viscosidad y retención de agua, blanqueadores ópticos, agentes dispersantes, tensioactivos, agentes de deslizamiento (por ejemplo estearato de calcio y ceras), agentes de neutralización (por ejemplo NaOH o hidróxido de amonio) para el ajuste de valores de pH, agentes desespumantes, agentes de aireación, conservantes (por ejemplo biocidas), agentes de nivelación, colorantes (en particular colorantes solubles) etc. Como espesantes se tienen en consideración además de polímeros sintéticos (por ejemplo poliacrilato reticulado), en particular celulosas, preferentemente carboximetilcelulosa. Los blanqueadores ópticos son por ejemplo colorantes fluorescentes o fosforescentes, en particular estilbenos.

Se trata preferentemente de una masa para estucar papel acuosa; ésta contiene ya agua en particular mediante la forma de preparación de las partes constituyentes (dispersiones poliméricas acuosas, suspensiones acuosas de pigmentos); la viscosidad deseada puede ajustarse mediante adición de agua adicional. Los contenidos en sólido habituales de las masas para estucar papel se encuentran en el intervalo del 30 % al 70 % en peso. El valor de pH de la masa para estucar papel se ajusta preferentemente a valores de 6 a 10, en particular de 7 a 9,5.

Una forma de realización de la invención se refiere a una masa para estucar papel, en la que los polímeros de la dispersión polimérica acuosa preparada de acuerdo con la invención se usan en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, con respecto a la cantidad total de pigmentos y en la que los pigmentos están contenidos en una cantidad de 80 a 95 partes en peso, con respecto al contenido de sólidos total y se seleccionan del grupo que está constituido por sulfato de calcio, sulfato de aluminato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, ácidos silícicos, óxidos de aluminio, hidrato de aluminio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de cinc, caolín, arcilla, talco y dióxido de silicio y en la que la masa para estucar papel contiene adicionalmente al menos un coadyuvante seleccionado del grupo que está constituido por espesantes, otros aglutinantes poliméricos, co-aglutinantes, blanqueadores ópticos, cargas, coadyuvantes de nivelación, agentes dispersantes, tensioactivos, agentes de deslizamiento, agentes de neutralización, agentes desespumantes, agentes de aireación, conservantes y colorantes.

Es objeto de la invención también papel o cartón revestido con una masa para estucar papel de acuerdo con la invención y un procedimiento para estucar papel o cartón, en el que

- se facilita una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención; y
- con esta dispersión polimérica, al menos un pigmento y otros coadyuvantes opcionales se prepara una masa para estucar papel; y la masa para estucar papel se aplica sobre al menos una superficie de papel o cartón.

La masa para estucar papel se aplica preferentemente sobre papeles soporte no revestidos o cartón no revestido. La cantidad asciende generalmente a de 1 g a 50 g, preferentemente de 5 g a 30 g (sólido, es decir sin agua u otros disolventes líquidos a 21 °C, 100 kPa) por metro cuadrado. El revestimiento puede realizarse mediante procedimientos de aplicación habituales, por ejemplo por medio de prensa encoladora, prensa de película, máquina de revestimiento con cuchillas, cepillo de aire, rasqueta, estucado por cortina (*curtain coating*) o máquina de revestimiento por pulverización. Dependiendo del sistema de pigmento pueden usarse las masas para estucar papel de acuerdo con la invención para la pintura de imprimación y/o para la pintura de cubrición.

Las masas para estucar papel de acuerdo con la invención tienen buenas propiedades de aplicación técnica. Éstas tienen un alto poder aglutinante, una alta resistencia al repelado, una baja viscosidad con alto cizallamiento y una baja presión de rasqueta durante la aplicación de una masa para estucar sobre una banda de papel. Éstas pueden imprimirse bien en los procedimientos de impresión habituales, tales como impresión en relieve, impresión en huecograbado, impresión offset, impresión digital, impresión por chorro de tinta, impresión flexográfica, impresión de periódicos, impresión de libros, impresión por sublimación, impresión láser, impresión electrofotográfica o una

combinación de estos procedimientos de impresión.

Ejemplos

Siempre que del contexto no resulte lo contrario, los datos en porcentaje significan siempre porcentaje en peso. La indicación de un contenido se refiere al contenido en solución o dispersión acuosa.

- 5 Los contenidos en sólido se determinan secándose una cantidad definida de la dispersión de polímero acuosa respectiva (aproximadamente 5 g) a 140 °C en un armario de secado hasta obtener un peso constante. Se realizan respectivamente dos mediciones separadas y se forma el valor medio.

- 10 Los diámetros de partícula promedio de las partículas poliméricas se determinan mediante dispersión de luz dinámica en una dispersión polimérica acuosa a del 0,005 % al 0,01 % en peso a 23 °C por medio de un Autosizer IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro promedio de la evaluación cumulante (*cumulant z-average*, promedio z cumulante) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

En los ejemplos se usaron las siguientes materias primas:

- | | | |
|----|----------------------|---|
| 15 | C PUR® 01910
dl/g | almidón degradado; Mw 10540-12640; ED = 17-19; viscosidad intrínseca 0,054 dl/g |
| | C*Sweet® 01403 | almidón degradado; Mw 4000-6000; ED =28-32; viscosidad intrínseca 0,026 dl/g |
| | Dowfax® 2A1: | emulsionante, disulfonato de óxido de alquildifenilo (al 45 % en agua) |
| | látex de semilla: | dispersión acuosa de semilla de poliestireno con un tamaño de partícula promedio de 30 nm |

Ejemplo B1

- 20 La dispersión polimérica se prepara tal como el ejemplo D23 del documento EP 536597, sin embargo se dispone en el reactor la siguiente mezcla:

- 25 213 g de agua
33,75 g de un látex de semilla al 33 % en peso con un tamaño de partícula promedio de 30 nm
90 g de C PUR® 01910 (20 % en peso)
63 g de alimentación 1 y
37 g de alimentación 2

Alimentación 1:

- 30 247,5 g de acrilato de n-butilo (55 % en peso)
193,5 g de estireno (43 % en peso)
9 g de ácido acrílico (2 % en peso)
emulsionados previamente en 173 g de agua con 4,5 g de una solución acuosa al 20 % en peso de una mezcla alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 18, C16/18) (0,2 % en peso)

Alimentación 2:

2,25 g de peroxodisulfato de sodio (0,5 % en peso) en 90 g de agua

- 35 Se obtiene una dispersión polimérica esencialmente libre de coágulos con un contenido de sólidos del 50,4 % y un tamaño de partícula de 128 nm.

Ejemplo comparativo V1

- 40 La dispersión polimérica se prepara tal como el ejemplo D23 del documento EP 536597. Se obtiene una dispersión polimérica esencialmente libre de coágulos con un contenido de sólidos del 50,3 % y un tamaño de partícula de 225 nm.

Ejemplo B2

En el recipiente de reacción se dispone una mezcla compuesta tal como sigue:

- 45 795 g de agua
120 g de C PUR® 01910 (10 % en peso)
109 g de látex de semilla al 33 % en peso con un tamaño de partícula promedio de 30 nm
13,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio

- 50 La mezcla cargada inicialmente se calienta hasta 90 °C y se mantiene durante 15 minutos a esta temperatura. Después se alimentan con el mantenimiento de 90 °C comenzando al mismo tiempo las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 de manera continua (alimentación 1 en el intervalo de 2,5 h, alimentación 2 en el intervalo de 2 h 45 min) a la zona de reacción. A continuación se polimeriza posteriormente durante 15 minutos y se enfría hasta

temperatura ambiente.

Alimentación 1:

- 5 659 g de acrilato de n-butilo (54,9 % en peso)
 491 g de estireno (40,9 % en peso)
 48 g de ácido acrílico (4 % en peso)
 2,4 g de diacrilato de butanodiol (0,2 % en peso)
 emulsionados previamente en 305 g de agua con 36 g de una solución acuosa al 15 % en peso habitual en el comercio de laurilsulfato de sodio y 9,3 g de Dowfax® 2A1.

Alimentación 2:

- 10 54,9 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio
 Se obtiene una dispersión esencialmente libre de coágulos con un contenido de sólidos del 49,6 % y un tamaño de partícula de 126 nm.

Ejemplo comparativo V2

Una mezcla que está constituida por:

- 15 833 g de agua
 120 g de C PUR® 01910 (10 % en peso)
 13,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio
 se calienta hasta 90 °C y se mantiene durante 15 minutos a esta temperatura. Después se alimentan con mantenimiento de 90 °C comenzando al mismo tiempo las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 de manera continua (alimentación 1 en el intervalo de 2,5 h, alimentación 2 en el intervalo de 2 h 45 min) a la zona de reacción. A continuación se polimerizó posteriormente durante 15 minutos y se enfrió hasta temperatura ambiente.

Alimentación 1 y alimentación 2: tal como en el ejemplo B2.

- 25 Se obtiene una dispersión esencialmente libre de coágulos con un contenido de sólidos del 50,1 % y un tamaño de partícula de 255 nm.

Ejemplo B3

En el recipiente de reacción se dispone una mezcla compuesta tal como sigue:

- 30 304 g de agua
 150 g de C*Sweet® 01403 (30 % en peso)
 20 g de un látex de semilla al 33 % en peso con un tamaño de partícula promedio de 30 nm
 35,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de ácido itacónico (0,5 % en peso)
 21,4 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio

- 35 La mezcla cargada inicialmente se calienta hasta 92 °C. Tras alcanzar la temperatura se alimenta con mantenimiento de 90 °C comenzando al mismo tiempo las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 de manera continua (alimentación 1 en el intervalo de 3 h, alimentación 2 en el intervalo de 3,5 h) a la zona de reacción. A continuación se polimeriza posteriormente durante 30 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente.

Alimentación 1:

- 40 275 g de acrilato de n-butilo (55 % en peso)
 208 g de estireno (41,5 % en peso)
 15 g de ácido acrílico (3% en peso)
 emulsionados previamente en 207 g de agua con 11 g de Dowfax® 2A1.

Alimentación 2:

- 45 50 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio
 Se obtuvo una dispersión esencialmente libre de coágulos con un contenido de sólidos del 50,1 % y un tamaño de partícula de 150 nm.

Ejemplo comparativo V3

Una mezcla que está constituida por:

- 305 g de agua
 150 g de C*Sweet® 01403 (30 % en peso)

35,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de ácido itacónico (0,5 % en peso)
 21,4 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio
 se calienta hasta 92 °C. Tras alcanzar la temperatura se alimenta con mantenimiento de 90 °C comenzando al mismo tiempo las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 de manera continua (alimentación 1 en el intervalo de 3 h, alimentación 2 en el intervalo de 3,5 h) a la zona de reacción. A continuación se polimeriza posteriormente durante 30 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente.

Alimentación 1 y alimentación 2: tal como en el ejemplo B3.

Se obtiene una dispersión esencialmente libre de coágulos con un contenido de sólidos del 49,4 % y un tamaño de partícula de 233 nm.

10 Preparación de pintura de estucado:

La preparación de la pintura de estucado se realiza en un dispositivo agitador (Deliteur), en el que se alimentaron los componentes individuales sucesivamente. Los pigmentos se añaden en forma previamente dispersada (como suspensión). Los otros componentes se añaden después de los pigmentos, correspondiendo el orden al orden en la fórmula de pintura de estucado indicada. El ajuste del contenido de sólidos final se realiza mediante la adición de agua.

Fórmula de pintura de estucado:

70 partes de carbonato finamente dividido
 30 partes de arcilla finamente dividida
 10 partes de aglutinante de pintura de estucado de los ejemplos B1 a B3 o V1 a V3
 0,5 partes de coadyuvante de reología (carboximetilcelulosa)

Estucado en la instalación piloto:

Las pinturas de estucado descritas anteriormente se aplican en la instalación de estucado piloto de BASF sobre un papel soporte libre de madera no estucado.

Se seleccionan los siguientes parámetros de ensayo:

25	contenido de sólidos	66 %
	viscosidad con bajo cizallamiento	(Brookfield RVT, husillo 4, 100 rpm): 1200 - 1500 mPa s
	procedimiento de aplicación:	estucado con cuchillas
	papel soporte:	libre de madera, 70 g/m ²
30	cantidad de aplicación:	en ambos lados en cada caso 10 g/m ²
	secado:	por medio de aire caliente e irradiadores IR hasta obtener una humedad residual del 4,5 %

Viscosidad con alto cizallamiento (Thermo-Haake RS 600) a 250.000 s⁻¹: véase la tabla
 Presión de apriete de la cuchilla por un recorrido de apriete en mm: véase la tabla

35 Los papeles estucados se satinan a continuación (90 °C, 300 m/min, 200 kn/m de impresión de líneas) y se cortan para un ensayo de impresión offset de hojas posterior en el formato de impresora adecuado.

Medición de la resistencia al repelado en seco con el aparato de impresión de muestra IGT (IGT seco):

40 De los papeles que van a someterse a prueba se cortaron tiras y se imprimieron con el aparato de impresión de muestras IGT. Como tintas de impresión se usan tintas de prueba especiales de la empresa Lorillieux que transfieren distintas fuerzas de tracción. Las tiras de prueba se conducen con velocidad creciente de manera continua (velocidad máxima 200 cm/s) por la unidad impresora. En la evaluación se determina en la tira de impresión de muestra el sitio, en el que tras el inicio de la impresión han tenido lugar 10 desgarros de la superficie de papel (puntos de repelado). Como medida para la resistencia al repelado en seco se indica la velocidad en cm/s que existe en este sitio durante la impresión, así como la tinta de prueba usada. A este respecto se evalúa la calidad de una superficie de papel tanto mejor, cuanto más alta sea esta velocidad de impresión en el décimo punto de repelado.

45 Ensayo offset:

50 De los papeles que van a someterse a prueba se cortan muestras con una dimensión de 240 x 46 mm en la dirección longitudinal. En el rodillo de coloración se añade una correspondiente cantidad de la tinta y se deja girar durante 1 minuto. Entonces se coloca un disco de presión y se colorea durante 30 s. La velocidad de impresión asciende a 1 m/s. Una tira de papel se lleva sobre un soporte de muestras de impresión con la tira de papel impresa de nuevo a la posición de partida. Tras un determinado intervalo de tiempo se inicia de nuevo el proceso de impresión sin intercambio del disco de presión. Este proceso se repite varias veces. Tras cada pasada de impresión se examina visualmente el repelado en el lado impreso de la tira de papel. En la tabla está indicado el número de pasadas hasta que apareció por primera vez un repelado. Cuanto mayor sea el número de pasadas hasta la

aparición del repelado, mejor es la idoneidad de los papeles para la impresión offset.

Determinación de la viscosidad de masas para estucar papel con alto cizallamiento:

La viscosidad de las masas para estucar papel se mide en un viscosímetro Haake (Thermo-Haake RS 600) con una velocidad de cizallamiento de 250000/s y una temperatura de 23 °C. La indicación de la viscosidad se realiza en mPa s.

5

Tabla 1

Dispersión	Tamaño de partícula [nm]	Resistencia al repelado en seco [cm/s]	Pasadas de impresión offset	Viscosidad con alto cizallamiento [mPa s]	Presión de rasqueta en mm de recorrido de apriete
B1	128	110	6	75	5
V1	225	62	3	121	10
B2	126	139	> 6	80	4
V2	255	75	2	130	11
B3	150	115	5	79	5
V3	233	82	3	125	10

Las pinturas de estucado preparadas con las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención B1, B2 y B3 muestran en comparación con las pinturas de estucado preparadas con las dispersiones comparativas V1, V2 y V3 claras ventajas con respecto a la resistencia al repelado en seco, a las pasadas de impresión offset, a la viscosidad con alto cizallamiento y a la presión de rasqueta.

10

La solicitud de patente provisional US n.º 61/354268, presentada el 14.06.2010, está incluida en la presente solicitud mediante la bibliografía. Con respecto a las enseñanzas mencionadas anteriormente son posibles numerosas modificaciones y desviaciones de la presente invención. Por tanto puede darse por sentado que la invención puede realizarse en el contexto de las reivindicaciones adjuntas, de manera distinta a lo descrito específicamente en el presente documento.

15

REIVINDICACIONES

1. Dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de
- 5 (a) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un compuesto vinilaromático,
 (b) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un monómero de acrilato seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C10 y metacrilatos de alquilo C1 a C10,
 (c) de 0,1 a 10 partes en peso al menos de un ácido etilénicamente insaturado y
 (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100,
 10 y realizándose la polimerización en emulsión en medio acuoso en presencia de iniciadores que forman radicales, látex de semilla así como al menos un compuesto de hidrato de carbono en forma de un almidón degradado.
2. Dispersión polimérica acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** las partículas de polímero presentan un tamaño de partícula promedio de 80 nm a 160 nm.
3. Dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el compuesto de hidrato de carbono se selecciona de almidones degradados con una viscosidad intrínseca η_i inferior a 0,07 dl/g, preferentemente de 0,02 dl/g a 0,06 dl/g.
- 15 4. Dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el compuesto vinilaromático se selecciona de estireno, metilestireno y su mezcla, y/o los monómeros de acrilato se seleccionan de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de propilheptilo y su mezcla y/o el ácido etilénicamente insaturado se selecciona de uno o varios compuestos del grupo que está constituido por
- 20 ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido vinilfosfónico y sales de estos ácidos.
5. Dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el látex de semilla es semilla de poliestireno con un diámetro de partícula promedio de 20 nm a 40 nm.
- 25 6. Dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** en la polimerización en emulsión se usan
- (a) de 25 a 70 partes en peso de estireno y/o metilestireno,
 (b) de 25 a 70 partes en peso al menos de un monómero de acrilato seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C8,
 30 (c) de 1 a 6 partes en peso al menos de un ácido etilénicamente insaturado seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo y
 (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100.
- 35 7. Dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** en la polimerización en emulsión se usan de 15 a 60 partes en peso del compuesto de hidrato de carbono por 100 partes en peso de los monómeros y de 0,1 a 4 partes en peso, preferentemente de 1 a 3 partes en peso de látex de semilla, con respecto a su contenido de sólidos, por 100 partes en peso de los monómeros.
- 40 8. Dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el monómero de acrilato es acrilato de n-butilo.
9. Uso de la dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones anteriores como aglutinante, adhesivo, agente de encolado para fibras, para la preparación de revestimientos o para la preparación de masas para estucar papel.
- 45 10. Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas a base de copolímeros de compuestos vinilaromáticos y monómeros de acrilato mediante polimerización en emulsión de los monómeros en medio acuoso en presencia de un compuesto de hidrato de carbono y de iniciadores que forman radicales, **caracterizado porque** se usan en la polimerización en emulsión iniciada por radicales
- 50 (a) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un compuesto vinilaromático,
 (b) de 19,9 a 80 partes en peso al menos de un monómero de acrilato seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C10 y metacrilatos de alquilo C1 a C10,
 (c) de 0,1 a 10 partes en peso al menos de un ácido etilénicamente insaturado y
 (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100 y realizándose la polimerización en emulsión en medio acuoso en presencia de iniciadores que forman radicales, látex de semilla así como al menos un compuesto de
- 55

hidrato de carbono en forma de un almidón degradado.

- 5 11. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** se usa al menos el 0,9 % en peso, con respecto a los monómeros usados en total, de iniciadores, en donde se disponen al menos el 15 % en peso de los iniciadores junto con el compuesto de hidrato de carbono y el látex de semilla en el medio acuoso y se dosifican en esta carga inicial los monómeros así como los iniciadores restantes en condiciones de polimerización.
12. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de hidrato de carbono se selecciona de almidones degradados con una viscosidad intrínseca η_i inferior a 0,07 dl/g, preferentemente de 0,02 dl/g a 0,06 dl/g.
- 10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** el compuesto vinilaromático se selecciona de estireno, metilestireno y su mezcla, y/o los monómeros de acrilato se seleccionan de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de propilheptilo y su mezcla y/o el ácido etilénicamente insaturado se selecciona de uno o varios compuestos del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido vinilfosfónico y sales de estos ácidos.
- 15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** el látex de semilla es semilla de poliestireno con un diámetro de partícula promedio de 20 nm a 40 nm.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** se usan en la polimerización en emulsión
- 20 (a) de 25 a 70 partes en peso estireno y/o metilestireno,
 (b) de 25 a 70 partes en peso al menos de un monómero de acrilato seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C8,
 (c) de 1 a 6 partes en peso al menos de un ácido etilénicamente insaturado seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico,
 25 ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo y
 (d) de 0 a 20 partes en peso al menos de otro monómero etilénicamente insaturado, ascendiendo la suma de las partes en peso de los monómeros (a), (b), (c) y (d) a 100.
- 30 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** se usan en la polimerización en emulsión de 15 a 60 partes en peso del compuesto de hidrato de carbono por 100 partes en peso de los monómeros y de 0,1 a 4 partes en peso, preferentemente de 1 a 3 partes en peso de látex de semilla, con respecto a su contenido de sólidos, por 100 partes en peso de los monómeros.
- 35 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** como iniciador se usa persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio y/o peroxodisulfato de amonio.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** el monómero de acrilato es acrilato de n-butilo.
19. Masa para estucar papel que contiene
- 40 (i) pigmentos inorgánicos y
 (ii) una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 20. Masa para estucar papel según la reivindicación anterior, **caracterizada porque** los polímeros de la dispersión polimérica acuosa se usan en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, con respecto a la cantidad total de pigmentos, y **porque** los pigmentos están contenidos en una cantidad de 80 a 95 partes en peso, con respecto al contenido de sólidos total y se seleccionan del grupo que está constituido por sulfato de calcio, sulfato de aluminato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, ácidos silícicos, óxidos de aluminio, hidrato de aluminio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de cinc, caolín, arcilla, talco y dióxido de silicio y **porque** la masa para estucar papel contiene adicionalmente al menos un coadyuvante, seleccionado del grupo que está constituido por
 50 espesantes, otros aglutinantes poliméricos, co-aglutinantes, blanqueadores ópticos, cargas, coadyuvantes de nivelación, agentes dispersantes, tensioactivos, agentes de deslizamiento, agentes de neutralización, agentes desespumantes, agentes de aireación, conservantes y colorantes.
21. Papel o cartón revestidos con una masa para estucar papel de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores.

22. Procedimiento para estucar papel o cartón, en el que

- se pone a disposición una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8; y
- con la dispersión polimérica acuosa, al menos un pigmento y otros coadyuvantes opcionales se prepara una masa para estucar papel; y
- la masa para estucar papel se aplica sobre al menos una superficie de papel o de cartón.

5