(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 596 405**

(51) Int. CI.:

C08F 212/08 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)
D21H 19/34 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)
C08F 251/02 (2006.01)
D21H 17/29 (2006.01)
D21H 17/35 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2011 PCT/EP2011/072395**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12080145**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2011 E 11794168 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2651993**

(54) Título: **Dispersión polimérica que contiene almidón acuoso para aplicaciones de papel**

(30) Prioridad:

15.12.2010 EP 10195164
15.12.2010 US 423194 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.01.2017

(73) Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

(72) Inventor/es:

KRÜCKEL, RALF y
WERNER, MARTIN

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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 polimérica que contiene almidón acuoso para aplicaciones de papel

La invención se refiere a una dispersión polimérica que contiene almidón acuoso, a su preparación y uso.

Las dispersiones poliméricas que contienen almidón acuoso son muy usadas para el encolado superficial de papel. Tales dispersiones se describen en, por ejemplo, Las patentes de EE.UU. Nos. 6426381, 5672392 y 6835767, y en las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. Nos. 2009/0139675 y 2010/0016478.

Para grados de papel exigentes, tales como papel y cartón basado en fibra reciclada, se usan normalmente dispersiones de estireno-acrilato catiónicas libres de almidón ya que usualmente se considera que son las más eficientes. Sin embargo, son más complicadas de producir y pueden contener relativamente altas cantidades de VOC (disolvente de la preparación de emulsionante). Tales dispersiones se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 7579414 y publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. 2002/0040088.

Es un objetivo de la invención proporcionar una dispersión polimérica basada en polímero de estireno-acrilato que contiene almidón con alta eficiencia para el encolado superficial de papel, particularmente papel hecho de papel reciclado.

Se ha encontrado que este objetivo se puede cumplir con una dispersión polimérica que contiene almidón acuoso obtenible por copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

(a) de 20 a 50% en peso de por lo menos un estireno o estireno substituido;

(b) de 20 a 60% en peso de (met)acrilato de t-butilo; y,

(c) de 0 a 20% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado que es diferente de (a) y (b), en presencia de

(d) de 10 a 50% en peso de almidón catiónico,

en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%.

El término (met)acrílico tal como se usa aquí se refiere tanto a acrílico como metacrílico igualmente. Por ejemplo, (met)acrilato se refiere a cualquiera de acrilato metacrilato mientras que ácido (met)acrílico se refiere a cualquiera de ácido acrílico o metacrílico.

En algunas realizaciones, la cantidad de por lo menos uno de estireno o estireno substituido es de 25 a 45% en peso o de 29 a 41% en peso. Los ejemplos de estireno substituido que se pueden usar incluyen estirenos halogenados en el anillo, tales como cloroestireno, y estirenos substituidos de C_1 a C_4, tales como viniltolueno y alfa-metilestireno.

En algunas realizaciones la cantidad de (met)acrilato de t-butilo es de 24 a 40% en peso o de 24 a 38% en peso.

El monómero (c), si está presente, es por lo menos un monómero no incluido en las definiciones de (a) o (b), es decir, que no es ninguno de estireno, estireno substituido o (met)acrilato de t-butilo. El monómero (c) puede ser un único tipo de monómero o una combinación de dos, tres o más tipos diferentes de monómeros. En algunas realizaciones la cantidad de monómero (c) es de 0 a 15% en peso, de 0 a 10% en peso, de 0 a 5% en peso o incluso 0% en peso. En algunas realizaciones, la relación en peso de monómero (c) a monómero (b) es de 0:1 a 0,1:1. Los ejemplos de monómero (c), si está presente, incluyen por lo menos uno de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas, ésteres vinílicos y monómeros aniónicos tales como ácido (met)acrílico.

Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo incluyen por lo menos un éster de ácido (met)acrílico derivado de alcoholes monohidroxilados de C_1 a C_{22}, tales como 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 n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato de neopentilo, metacrilato de neopentilo, acrilato de ciclohexilo , metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-hexilo, metacrilato de 2-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, acrilato de decilo y metacrilato de decilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de estearilo y metacrilato de estearilo.

Los ejemplos adicionales de monómeros incluyen dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinilcaprolactama, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico y sales de los monómeros que comprenden grupos ácido.

Se pueden usar monómeros ácidos en forma parcial o completamente neutralizada. Los agentes de neutralización útiles incluyen, por ejemplo, disolución de hidróxido de sodio, disolución de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de calcio y amoníaco. Se pueden usar monómeros básicos en la polimerización en forma de las bases libres, como sales con ácidos orgánicos o ácidos minerales, o en forma cuaternizada.

En algunas realizaciones la cantidad de almidón catiónico es de 15 a 45% en peso o de 20 a 40% en peso.

El almidón catiónico puede ser, por ejemplo, tal que se ha preparado haciendo reaccionar almidón natural con por lo menos un agente de cuaternización tal como cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. El número de grupos catiónicos que están contenidos en el almidón en promedio por unidad de glucosa en el almidón cationizado se expresa mediante el grado de substitución (DS), que, por ejemplo, puede ser de 0,001 a 1,0 o de 0,005 a 0,5, en particular de 0,01 a 0,1. Los ejemplos de almidones naturales que se pueden cationizar incluyen, por ejemplo, cualquiera de almidón de patata, trigo, maíz, arroz, tapioca, mandioca, maíz céreo y sorgo. El almidón puede tener un alto contenido de amilopectina, por ejemplo por lo menos 75% en peso o por lo menos 85% en peso. Los almidones cationizados se pueden modificar adicionalmente, por ejemplo, por una o más de eterificación, esterificación, reticulación o de hidrofobación. El almidón catiónico también está disponible comercialmente, por ejemplo, con las marcas comerciales Emcat C 15™ o Emcat F-7889™ de Emsland Stärke, Hi-Cat 135™ o Hi-Cat SP™ de Roquette, Solbond C 40™ o Solbond C 50™ de Solam, o Amylofax 75™, Amylofax SA™ o Amylofax PW™ de Avebe.

En algunas realizaciones, el almidón catiónico tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 1.000 a 65.000, por ejemplo, de 5.000 a 50.000 o de 11.000 a 35.000. Tal peso molecular se puede obtener degradando almidón catiónico de peso molecular más alto, por ejemplo, por uno o más de los tratamientos oxidativo, ácido, térmico o enzimático, si es apropiado, poco antes del comienzo de la polimerización o en una etapa separada. Los agentes oxidantes, tales como hipoclorito, peroxodisulfato o peróxido de hidrógeno, o sus combinaciones, opcionalmente en combinación con sales metálicas tales como sales de hierro, se pueden usar para la degradación solas o en sucesión para obtener un peso molecular deseado del almidón. Es posible usar un solo almidón cationizado degradado o mezclas de dos o más almidones catiónicos degradados en la polimerización. El peso molecular Mw se puede determinar por métodos estándar conocidos por la persona experta en la técnica, por ejemplo, por medio de cromatografía de permeación de gel usando un detector de luz dispersada en múltiples ángulos (SEC-MALS).

En algunas realizaciones, el contenido seco de la dispersión es de 5 a 50% en peso, en particular de 10 a 40% en peso o de 15 a 40% en peso. La expresión contenido seco tal como se usa aquí, se refiere al contenido de cualquier cosa en la composición que no es agua.

En algunas realizaciones, el diámetro medio de partícula en las dispersiones poliméricas es de 20 a 500 nm, en particular de 20 a 250 nm o de 50 a 100 nm. El diámetro medio de partícula se puede determinar por medio de métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, espectroscopia de correlación láser, ultracentrifugación o HDF (fraccionamiento hidrodinámico).

En algunas realizaciones, la dispersión polimérica de la invención es obtenible por copolimerización de monómeros que comprende:

(a) de 25 a 45% en peso de estireno;

(b) del 24 a 40% en peso de (met)acrilato de t-butilo; y,

(c) de 0 a 10% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado que es diferente de (a) y (b), en presencia de

(d) de 15 a 45% en peso de almidón catiónico,

en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%.

En algunas realizaciones, la dispersión polimérica de la invención es obtenible por copolimerización de monómeros que comprende:

(a) de 29 a la 41% en peso de estireno;

(b) de 24 a 38% en peso de (met)acrilato de t-butilo; y,

(c) de 0 a 10% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado que es diferente de (a) y (b), en presencia de

(d) de 20 a 40% en peso de almidón catiónico,

en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de una dispersión polimérica

como se describe anteriormente, que comprende polimerizar los monómeros etilénicamente insaturados (a) - (c) en presencia de almidón catiónico en cantidades como se especifica anteriormente.

Se puede usar la polimerización en emulsión por radicales libres convencional en un medio acuoso. Para iniciar la polimerización se puede usar un iniciador redox. Los ejemplos de iniciadores redox incluyen sistemas redox solubles en agua de injerto-unión, por ejemplo, que comprenden peróxido de hidrógeno y una sal de metal pesado o que comprenden peróxido de hidrógeno y dióxido de azufre o que comprenden peróxido de hidrógeno y metabisulfito de sodio. Los sistemas redox posibles adicionales incluyen combinaciones de hidroperóxido de terc-butilo y/o dióxido de azufre, persulfato de sodio o potasio/bisulfito de sodio, persulfato de amonio/bisulfito de sodio o persulfato de amonio/sulfato de hierro (II). Los ejemplos más específicos incluyen peróxido de hidrógeno en combinación con una sal de metal pesado, tal como sales de hierro (II) como sulfato de hierro (II). Un sistema redox puede comprender adicionalmente un agente reductor adicional, tal como ácido ascórbico, formaldehidosulfoxilato de sodio, disulfito de sodio y/o ditionito de sodio. Los iniciadores redox, por ejemplo, se pueden usar en una cantidad de 0,05 a 10% en peso o de 0,1 a 7% en peso, basado en los monómeros.

Se puede proporcionar inicialmente una disolución acuosa de un almidón catiónico degradado y de una sal de metal pesado y los monómeros se pueden dosificar continuamente, discontinuamente o por lotes, ya sea por separado o en forma de una mezcla. Un iniciador de la polimerización se puede dosificar simultáneamente conjuntamente o por separado de los monómeros. En el caso en el que se usa un sistema redox como iniciador su parte reductora, por ejemplo, una sal de metal pesado, se puede añadir antes de la polimerización mientras que su parte oxidante, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, se puede dosificar de forma simultánea con los monómeros. Se puede usar también un procedimiento de etapas o gradientes para la preparación de las dispersiones poliméricas que contienen almidón, en cuyo caso la adición se puede efectuar uniformemente o no uniformemente durante el período de dosificación, es decir, con velocidad de dosificación cambiante.

La polimerización se puede llevar a cabo a cualquier temperatura apropiada, por ejemplo de 30 a 110ºC o de 50 a 100ºC. Los tiempos de reacción pueden ser, por ejemplo, de 0,5 a 10 horas o de 0,75 a 4 horas. También es posible el uso de un reactor de presión o llevar a cabo una polimerización continua en una cascada de recipientes agitados o tubo de flujo.

La polimerización se puede llevar a cabo en ausencia de oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera de gas inerte, tal como en nitrógeno. Durante la polimerización, la mezcla completa de los componentes es usualmente beneficiosa y la mezcla de reacción se puede agitar durante toda la duración de la polimerización y cualquier post-polimerización subsiguiente.

Para incrementar el efecto de dispersión, se pueden añadir emulsionantes iónicos, no iónicos o anfóteros convencionales al lote de polimerización, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 3% en peso o de 0,02 a 2% en peso basado en la suma de los monómeros. Los ejemplos de emulsionantes convencionales incluyen productos de reacción de alcoholes monohidroxilados de cadena larga (alcanoles de C_{10} a C_{22}) con de 4 a 50 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno por mol de alcohol o fenoles etoxilados o alcoholes alcoxilados esterificados con ácido sulfúrico que se usan generalmente en una forma neutralizada con álcali. Los emulsionantes convencionales adicionales incluyen, por ejemplo, alcanosulfonatos de sodio, alquilsulfatos de sodio, dodecilbencenosulfonato de sodio, ésteres sulfosuccínicos, sales de alquilamonio cuaternario, sales de alquilbencilammonium, tales como cloruros de dimetil-(alquil de C_{12}-C_{18})bencilamonio, sales de amina grasa primaria, secundaria y terciaria, compuestos de amidoamina cuaternaria, sales de alquilpiridinio, sales de alquilimidazolinio y sales de alquiloxazolinio. Sin embargo, el rendimiento de encolado de la dispersión polimérica resultante se mejora normalmente si no se añade emulsionante al lote de polimerización.

La polimerización, en su caso, también se puede llevar a cabo en presencia de reguladores convencionales. En principio, se pueden usar todos los reguladores conocidos que reducen el peso molecular de los polímeros que se forman tales como compuestos orgánicos que contienen azufre, por ejemplo, mercaptanos, di- y poli-sulfuros, ésteres y sulfuros de ácidos tio- y ditio-carboxílicos y enolsulfuros. También se pueden usar compuestos halogenados, aldehídos, cetonas, ácido fórmico, enoléteres, enaminas, hidroxilamina, hidrocarburos halogenados, alcoholes, etilbenceno y xileno.

Los ejemplos de reguladores basados en compuestos orgánicos que contienen azufre incluyen mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido tioacético, ácido tiopropiónico, 1-dodecantiol, tioetanolamina, dimetilditiocarbamato de sodio, cisteína, tioglicolato de etilo, tritioglicolato de trimetilolpropano, tetra(mercaptopropionato) de pentaeritritilo, tetratioglicolato de pentaeritritilo, tri(mercaptoacetato) de trimetilolpropano, metillenobistioglicolato de butilo, tioglicerol, monotioglicolato de glicerilo, n-octadecilmercaptano, n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, butilmercaptano, tiofenol, mercaptotrimetoxisilano y acetilcisteína.

Los ejemplos de compuestos halogenados útiles como reguladores incluyen triclorometano, tetraclorometano y bromotriclorometano, aldehídos, tales como acetaldehído, propionaldehído, crotonaldehído y butiraldehído, alcoholes, tales como n-propanol e isopropanol y buten-3-ol y alcohol alílico. Los ejemplos adicionales de reguladores incluyen acetato de vitamina A, palmitato de vitamina A, geranial, neral, geraniol, acetato de geranilo, limoneno, acetato de linalilo, terpinoleno, γ-terpineno, α-terpineno, R(-)-α-felandreno, terpineol, resorcinol,

hidroquinona, pirocatecol, floroglucina y difeniletileno.

La cantidad de regulador, por ejemplo, puede ser de 0 a 5 o de 0,1 a 2% en peso basado en la cantidad total de los monómeros (a) - (c).

La polimerización se puede llevar a cabo a cualquier pH apropiado, por ejemplo de 2 a 9 o de 3 a 5,5. El pH se puede ajustar al valor deseado antes o durante la polimerización usando ácidos convencionales, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, o usando bases, tales como disolución de hidróxido de sodio, disolución de hidróxido de potasio, amoniaco, carbonato de amonio, etc. Después del final de la polimerización la dispersión se puede ajustar a un pH apropiado, por ejemplo de 5 a 7, con cualquier substancia alcalina apropiada tal como disolución de hidróxido de sodio, disolución de hidróxido de potasio o amoníaco.

Los monómeros residuales se pueden retirar de la dispersión polimérica que contiene almidón por cualquier medio apropiado tal como post-polimerización. Por ejemplo, un iniciador tal como peróxido de hidrógeno y/o cualquier otro, peróxido o hidroperóxidos y/o cualquier iniciador azo se pueden añadir a la dispersión polimérica después del final de la polimerización principal. La combinación de los iniciadores con agentes reductores apropiados, tales como, por ejemplo, ácido ascórbico o bisulfito de sodio, también es posible. Se pueden usar iniciadores solubles en aceite que son poco solubles en agua, por ejemplo, los peróxidos orgánicos convencionales, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumilo o peroxidicarbonato de bisciclohexilo. Para la post-polimerización, la mezcla de reacción se puede calentar, por ejemplo, a una temperatura correspondiente a la temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización principal o hasta 20ºC o hasta 10ºC más alta, por ejemplo, dentro del intervalo de 35 a 100ºC o de 45 a 95ºC. La polimerización principal se puede considerar completa cuando el iniciador de la polimerización se ha consumido o la conversión de monómero es, por ejemplo, por lo menos 98% o por lo menos 99,5%.

Después del final de la polimerización, un agente complejante para iones de metales pesados se puede añadir a la dispersión de polímero en una cantidad tal que todos los iones de metales pesados que se pueden haber usado están unidos en forma complejada. Los ejemplos de agentes complejantes incluyen ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido poliaspártico, ácido iminodisuccínico, ácido cítrico y sus sales. Por lo menos un agente complejante, por ejemplo, se puede usar en concentraciones de 1 a 10 moles o desde 1,1 a 5 moles por mol de ion de metal pesado.

La invención se refiere adicionalmente al uso de una dispersión según la invención como se describe anteriormente para el tratamiento superficial de papel. La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de papel que comprende las etapas de formar una banda de papel a partir de una pasta que contiene fibras celulósicas y aplicar a por lo menos una superficie de la banda de papel una dispersión acuosa como se describe anteriormente. Finalmente, la invención se refiere a un procedimiento para el encolado superficial de papel que comprende aplicar una dispersión polimérica como se describe anteriormente a por lo menos una superficie del papel.

La dispersión se puede aplicar a la banda de papel por cualquier método apropiado para el encolado superficial, tal como en una prensa de encolado, prensa de película, Speedsizer o rodillo de encolado, y se puede incluir, por ejemplo, en el líquido de prensa de encolado. La cantidad de dispersión añadida al líquido de prensa de encolado puede ser, por ejemplo, de 0,05 a 5% en peso, basado en la substancia seca, y depende del grado deseado de encolado de los papeles a terminar. Además, el líquido de prensa de encolado puede comprender otras substancias, tales como, por ejemplo, almidón, pigmentos (por ejemplo, creta, carbonato de calcio precipitado, caolín, dióxido de titanio, sulfato de bario o yeso), abrillantadores ópticos, biocidas, agentes de resistencia para papel, agentes de fijación, antiespumantes, agentes de retención, agentes de reticulación (por ejemplo, compuestos de circonio), insolubilizantes, desespumantes, y/o ayudas de drenaje. Las cantidades de polímero seco aplicado a la superficie de la banda de papel pueden ser, por ejemplo, de 0,005 a 1,0 g/m^2 o de 0,01 a 0,5 g/m^2.

El término "papel", tal como se usa aquí, se entiende que incluye no sólo el papel ordinario, sino todo tipo de productos basados en celulosa en forma de lámina o banda, incluyendo, por ejemplo, cartón y papel cartón. La invención es particularmente ventajosa para el tratamiento superficial de papel total o parcialmente basado en papel reciclado. Los ejemplos de este tipo de papel incluyen papel y cartón usado para envasar, tal como revestimiento, cartón de revestimiento, cartón de embalaje, testliner, revestimiento reciclado tal como OCC, o revestimiento superior blanco que tiene una capa posterior hecha de fibras recicladas.

La invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes. Las partes y porcentajes se refieren a partes en peso respectivamente porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se prepararon seis dispersiones poliméricas de A a F polimerizando estireno y acrilato de n-butilo o acrilato de t-butilo en presencia de almidón de patata catiónico (DS de alrededor de 0,035) que se había degradado por tratamiento con peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico a un peso molecular Mw de alrededor de 15.000-20.000 en cantidades según la Tabla 1. Se añadieron 400 g de disolución acuosa de almidón (12,6% en peso de contenido seco) a un reactor LabMax con una tapa de 6 bocas equipado con un agitador, termómetro y condensador. La disolución de almidón se calentó a 65ºC, la velocidad de agitación se estableció en 450 rpm y se añadieron 5 ml de

una disolución de 4,022 mg/ml de sal de Mohr (sulfato de hierro (II) y amonio). 12,681 g de disolución de peróxido de hidrógeno acuoso al 35% en peso y 90,5 g de una mezcla de monómeros con 0,36% en peso de 1-dodecantiol se cargaron lentamente a la reacción durante un período de 3 horas. La temperatura del reactor era de 65ºC durante la primera hora y se elevó a 68ºC durante las dos últimas horas. Una vez completada la dosificación, la reacción se mantuvo a 68ºC durante 1,5 horas y a continuación se enfrió a 40-50ºC. El producto obtenido se recogió del reactor y se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de ajustar el pH a 3,6 con NaOH al 25% en peso. El contenido seco del producto final era de alrededor de 28% en peso.

Tabla 1

Formulación	Composición de producto
A (comparativa)	40% de estireno 24% de acrilato de n-butilo 36% de almidón catiónico (seco)
B (comparativa)	28% de estireno 36% de acrilato de n-butilo 36% de almidón catiónico (seco)
C (invención)	40% de estireno 24% de acrilato de t-butilo 36% de almidón catiónico (seco)
D (invención)	28% de estireno 36% de acrilato de t-butilo 36% de almidón catiónico (seco)
E (comparativa)	34% de estireno 30% de acrilato de n-butilo 36% de almidón catiónico (seco)
F (invención)	34% de estireno 30% de acrilato de t-butilo 36% de almidón catiónico (seco)

Ejemplo 2

Se ensayó el efecto de encolado de las formulaciones A a D como se describe a continuación en un papel de ensayo que es un grado de testliner sin encolar de residuos mixtos, que tiene un peso base de 140 g/m^2 y una absorción de líquido de 37%.

El tratamiento del papel de ensayo se llevó a cabo en una prensa de tamaño de laboratorio de Mathis, Zürich, tipo HVF. El líquido de encolar usado era una disolución de 8 partes en peso de almidón de patata oxidado seco (Perfectamyl P 255 SH de AVEBE) y 0,25-0,8 partes de dispersiones poliméricas A a D, completada hasta 100 partes con agua. La temperatura de funcionamiento de la prensa de encolar era de alrededor de 60ºC.

Los papeles con la superficie encolada se secaron sobre un cilindro de secado durante 1,5 minutos a alrededor de 115ºC. Después del ensayo de encolado, el papel se acondicionó durante 2 horas a 23ºC y 50% de HR.

Para evaluar el grado de encolado de los papeles de superficie encolada, se determinaron los valores de Cobb según la DIN 53122. El valor se define como la absorción de agua de una lámina de papel en el transcurso de un tiempo de humedecimiento de 60 segundos, dado en g/m^2. Cuanto más bajo el valor de Cobb, mejor es el grado de encolado de los papeles tratados.

Los resultados se muestran en la Tabla 2

Tabla 2

Dosificación (% en peso de dispersión seca sobre papel seco)	0,03	0,050	0,06	0,070	0,08
Cobb de la formulación A	130,3	125,7	104,3	87,3	75,7
Cobb de la formulación B	129,3	117,0	109,0	100,3	99,3
Cobb de la formulación C	132,7	110,7	84,3	73,7	52,3
Cobb de la formulación D	99,7	41,7	29,7	25,7	24,0

Ejemplo 3

Se efectuaron otra serie de ensayos del mismo modo que en el Ejemplo 2 con formulaciones B, D, E y F sobre el mismo tipo de papel. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

% de dosificación (% en peso de dispersión seca sobre papel seco)	0,03	0,050	0,06	0,070	0,08
Cobb de la formulación B	133,0	-	107,0	-	83,3
Cobb de la formulación D	102,3	-	33,0	-	22,7
Cobb de la formulación E	131,7	112,0	105,0	97,3	71,7
Cobb de la formulación F	115,3	73,7	41,7	34,3	31,0

Ejemplo 4

Se efectuaron otra serie de ensayos del mismo modo que en el Ejemplo 2 con formulaciones A a D pero con 0,05-0,36 partes de dispersión polimérica en el líquido de encolar y sobre papel fino (82% de fibra y 18% de GCC) internamente pre-encolado con AKD, que tiene un peso base de 80 g/m^2 y una absorción de líquido de 61%. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Dosificación (% en peso de dispersión seca sobre papel seco)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06
Cobb de la formulación A	34,8	31,1	26,6	26,5	25,1
Cobb de la formulación B	51,3	34,2	33,0	32,0	29,7
Cobb de la formulación C	35,1	31,0	32,0	29,7	29,8
Cobb de la formulación D	35,7	31,2	32,2	29,0	24,7

Ejemplo 5

Se prepararon dispersiones poliméricas G, H y J del mismo modo que en el Ejemplo 1 pero con las cantidades de monómeros y almidón según la tabla 5.

Tabla 5

Formulación	Composición de producto
G (comparativa)	36% de estireno 14% de acrilato de n-butilo 14% de acrilato de t-butilo 36% de almidón catiónico (seco)
H (invención)	36% de estireno 28% de acrilato de t-butilo 36% de almidón catiónico (seco)
I (invención)	28% de estireno 36% de acrilato de t-butilo 36% de almidón catiónico (seco)

Ejemplo 6

Se ensayaron formulaciones G, H e I del mismo modo que en el Ejemplo 2 pero sobre un papel que es un grado testliner sin encolar de residuos mixtos que tiene un peso base de 110 g/m^2 y una absorción de líquido de 42%. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Dosificación (% en peso de dispersión seca sobre papel seco)	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07
Cobb de la formulación G	-	92,9	51,4	48,5	33,6	27,0
Cobb de la formulación H	-	70,0	37,4	-	-	24,2
Cobb de la formulación I	95,5	63,7	28,7	29,0	24,4	23,1

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión polimérica que contiene almidón acuoso obtenible por copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

(a) de 20 a 50% en peso de por lo menos un estireno o estireno substituido;

(b) de 20 a 60% en peso de (met)acrilato de t-butilo; y,

(c) de 0 a 20% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado que es diferente de (a) y (b), en presencia de

(d) de 10 a 50% en peso de almidón catiónico,

en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%.

2. Dispersión polimérica según la reivindicación 1 que es obtenible por copolimerización de monómeros que comprende:

(a) de 25 a 45% en peso de estireno;

(b) de 24 a 40% en peso de (met)acrilato de t-butilo; y,

(c) de 0 a 10% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado que es diferente de (a) y (b), en presencia de

(d) de 15 a 45% en peso de almidón catiónico,

en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%.

3. Dispersión polimérica según la reivindicación 2 que es obtenible por copolimerización de monómeros que comprende:

(a) de 29 a 41% en peso de estireno;

(b) de 24 a 38% en peso de (met)acrilato de t-butilo; y,

(c) de 0 a 10% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado que es diferente de (a) y (b), en presencia de

(d) de 20 a 40% en peso de almidón catiónico,

en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%.

4. Dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el monómero (b) es acrilato de t-butilo.

5. Dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el monómero (c), si está presente, es por lo menos un éster de ácido (met)acrílico derivado de alcoholes monohidroxilados de C_1 a C_{22}.

6. Dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el contenido seco de la dispersión polimérica es de 5 a 50% en peso.

7. Dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el grado de substitución (DS) del almidón catiónico es de 0,005 a 0,5.

8. Dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el almidón catiónico tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 1.000 a 65.000.

9. Dispersión polimérica según la reivindicación 8, en la que el almidón catiónico tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 11.000 a 35.000.

10. Un procedimiento para la preparación de una dispersión polimérica que contiene almidón acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 que comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados que comprende,

(a) de 20 a 50% en peso de por lo menos un estireno o estireno substituido;

(b) de 20 a 60% en peso de (met)acrilato de t-butilo; y,

(c) de 0 a 20% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado que es diferente

de (a) y (b), en presencia de

(d) de 10 a 50% en peso de almidón catiónico,

en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%.

11. Un procedimiento para el encolado de papel que comprende aplicar una dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 a por lo menos una superficie del papel.

12. Un procedimiento para la producción de papel que comprende las etapas de formar una banda de papel de una pasta que contiene fibras celulósicas y aplicar a por lo menos una superficie de la banda de papel una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que el papel está total o parcialmente basado en papel reciclado.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el papel es uno cualquiera de revestimiento, cartón de revestimiento, cartón de embalaje, testliner, revestimiento reciclado o revestimiento superior blanco que tiene una capa posterior hecha de fibras recicladas.

15. Uso de una dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para el tratamiento de la superficie de papel.