

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 153**

51 Int. Cl.:

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 220/16 (2006.01)

D21H 17/34 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

D21H 17/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/EP2012/070188**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053840**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12772320 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2766403**

54 Título: **Dispersiones poliméricas finamente divididas que contienen almidón, procedimientos para su preparación y uso como cola en producción de papel**

30 Prioridad:

14.10.2011 US 201161547081 P

14.10.2011 EP 11185268

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**CIMPEANU, CARMEN-ELENA;
KERN, HOLGER;
ARNOLD, PETRA y
HAMERS, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 605 153 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 finamente divididas que contienen almidón, procedimientos para su preparación y uso como cola en producción de papel.

5 La invención se refiere a dispersiones poliméricas finamente divididas que contienen almidón las cuales son obtenibles mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox, almidón y agente de transferencia; a procedimientos para la preparación de las dispersiones y a su uso como cola y materiales de recubrimiento para papel.

10 Los documentos EP 0 273 770 B1 y EP 0 257 412 B2 divulgan colas a base de dispersiones acuosas finamente divididas que son obtenibles mediante copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo y (met)acrilatos y opcionalmente hasta 10% en peso de otros monómeros, tal como estireno, mediante una polimerización en emulsión en presencia de iniciadores que comprenden grupos peróxido, en particular de iniciadores redox, y almidón degradado. El uso de agentes de transferencia de cadena, tales como los terpenos, no se divulga en ninguno de los documentos.

15 El documento WO 99/42490 A1 igualmente divulga dispersiones acuosas de polímero finamente divididas que se usan para el encolado superficial de papel, cartón y cartulina. Las dispersiones son obtenibles mediante polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidón degradado que tiene un peso molecular promedio en número M_n desde 500 a 10 000. Los monómeros consisten en (i) al menos un estireno opcionalmente sustituido, (ii) al menos un (met)acrilato de alquilo de C_1-C_4 y (iii) opcionalmente hasta 10% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados. La polimerización se efectúa en presencia de un sistema redox hidrosoluble, de enlazamiento de injerto. Se divulga el uso de agentes de transferencia de cadena del grupo que consiste en mercaptanos para ajustar el peso molecular.

20 El documento WO 2002/14393 A1 divulga un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas que se usan como colas y materiales de recubrimiento. Estas dispersiones poliméricas son obtenibles mediante copolimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que comprende al menos un (met)acrilato de alcoholes de C_3-C_8 saturados, monohídricos, y al menos otro monómero etilénicamente insaturado en presencia de un almidón o un derivado de almidón y de un iniciador que comprende grupos peróxido. La polimerización en emulsión se distingue en que tanto los monómeros como el iniciador se dosifican continuamente, y una primera cantidad del iniciador se dosifica durante un primer período de alimentación de 5 a 60 minutos, y una segunda cantidad de iniciador que es más pequeña que la primera cantidad del iniciador se dosifica durante un segundo período de alimentación de 5 a 180 minutos. No se divulga el uso de agentes de transferencia de cadena.

25 También se divulgan dispersiones de polímero finamente divididas, que contienen almidón en calidad de colas para papel, cartón y cartulina en el documento WO 2007/000419 A1. Estas son obtenibles mediante polimerización en emulsión en un medio acuoso, usando iniciadores redox, de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden (i) al menos un estireno opcionalmente sustituido, metacrilato de metilo, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, (ii) al menos un (met)acrilato de alquilo de C_1-C_{12} y al menos (iii) un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado en presencia de un almidón catiónico degradado que tienen una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol. La divulgación comprende una multiplicidad de agentes de transferencia de cadena pero el ejemplo de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin un agente de transferencia de cadena.

35 El documento WO 2007/000420 A1 igualmente divulga dispersiones de polímero finamente divididas, acuosas, que contienen almidón, en calidad de colas para papel, cartón y cartulina, las cuales son obtenibles mediante polimerización en emulsión por radicales libres de (i) al menos un estireno opcionalmente sustituido, metacrilato de metilo, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, (ii) al menos un metacrilato de alquilo de C_1-C_4 , (iii) al menos un (met)acrilato de alquilo de C_5-C_{22} y (iv) opcionalmente al menos otro monómero etilénicamente copolimerizable y (v) un almidón degradado que tiene una masa molar M_w de 1000 a 65 000 en presencia de un agente de transferencia de cadena. La descripción divulga una multiplicidad de agentes de transferencia de cadena potenciales pero ter-dodecil merpatano es el agente preferido de transferencia de cadena que también se usa en todos los ejemplos.

40 El documento WO 2011/039185 divulga dispersiones de polímero finamente divididas que contienen almidón, las cuales se obtienen mediante polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox y almidón. Los polímeros se forman mediante copolimerización de al menos un estireno opcionalmente sustituido, al menos un acrilato o metacrilato de alquilo de C_1-C_{12} y opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado. La polimerización emplea al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno.

45 Existe una necesidad continúa en la industria del papel de colas de motor novedosas, eficientes (también conocidas como colas internas) y colas de superficie para la producción de papel, cartón y cartulina.

Así, de acuerdo con la presente invención, los inventores proporcionan una dispersión de polímero finamente dividida, que contiene almidón, la cual es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox y almidón, en la cual se usan

(a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

5 (b) de 65 a 80% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C₁-C₁₂ y/o metacrilato de alquilo de C₁-C₁₂,

(c) de 0 a 10% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable,

como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% y se basa en el contenido de monómero activo y como el almidón

10 (d) de 15 a 40% en peso de al menos un almidón degradado que tiene una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),

y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros usados, de al menos un agente de transferencia de cadena,

y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente un compuesto de aluminio.

15 Las dispersiones de polímero finamente divididas, que contienen almidón de acuerdo con la invención se distinguen por un efecto de encolado significativamente aumentado con respecto a la técnica anterior en la producción de papel, cartón y cartulina.

20 Los monómeros del grupo (a) son estirenos opcionalmente sustituidos. Este grupo incluye estireno y estireno sustituido tales como, por ejemplo, α-metilestireno, estirenos halogenados en el anillo, tal como cloroestireno, o estirenos sustituidos con C₁-C₄, tal como viniltolueno. Por supuesto también pueden usarse mezclas de estirenos opcionalmente sustituidos. Un monómero preferiblemente utilizado de este grupo es estireno que se usa preferiblemente como único de este grupo.

25 Los monómeros del grupo (a) están presentes en una cantidad de al menos 15%, y frecuentemente de al menos 20% o más, por ejemplo de al menos 25% o más en la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende (a), (b) y (c). Con frecuencia los monómeros del grupo (a) pueden estar presentes en una cantidad de hasta 35%. Estos monómeros pueden estar presentes más preferiblemente en una cantidad de hasta 30% y en algunos casos de hasta 25%. Estas cantidades pueden ser útiles en combinación con cualquiera de los intervalos previamente mencionados. El intervalo típico incluye 20 a 35% en peso.

30 Monómeros adecuados del grupo (b) son todos ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico que se derivan de alcoholes de C₁-C₁₂ monohídricos, tales como acrilato 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 ter-butilo, metacrilato de ter-butilo, 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 2-propilheptilo y metacrilato de 2-propilheptilo. Monómeros usados preferiblemente de este grupo son ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes de C₁-C₈, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Los ésteres de ácido acrílico con alcoholes de C₁-C₄, tales como acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de isobutilo y acrilato de ter-butilo son particularmente preferidos. De estos, el acrilato de ter-butilo es un ejemplo de un monómero especialmente preferido de este grupo.

45 De acuerdo con la invención, al menos un acrilato de alquilo de C₁-C₁₂ y/o metacrilato de alquilo de C₁-C₁₂ se utiliza como un monómero del grupo (b), por ejemplo dos o más de los ésteres antes mencionados en mezclas deseadas cualesquiera entre sí. Preferiblemente se usa sólo un monómero del grupo (b) como un monómero del grupo y de manera particularmente preferible un monómero del grupo que consiste en los ésteres de ácido acrílico con alcoholes de C₁-C₄.

50 Los monómeros del grupo (b) están presentes en una cantidad desde 65 a 80% en peso en la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende (a), (b) y (c). Con frecuencia los monómeros de esta categoría pueden estar presentes en una cantidad de hasta 75% o 80%. Estas cantidades pueden ser útiles en combinación con cualquiera de los intervalos antes mencionados. Los intervalos típicos incluyen, por ejemplo, 65 a 75%.

- A fin de modificar los polímeros, la polimerización puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de al menos otro monómero (c). Monómeros (c) adecuados son en teoría todos los monómeros que difieren de los monómeros (a) y (b). Ejemplos de tales monómeros son acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinilcaprolactama,
- 5 ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico y sales de los monómeros que comprenden grupos ácidos. Los monómeros ácidos pueden usarse en forma parcial o completamente neutralizada. Los agentes de neutralización utilizados son, por ejemplo, solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de calcio y amoníaco.
- Otros ejemplos de monómeros (c) son (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, tales como acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminopropilmetacrilamida. Los monómeros básicos pueden usarse en la forma de las bases libres, como sales con ácidos orgánicos o ácidos minerales o en forma cuaternizada en la polimerización.
- 10 Además, los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀, lineales o ramificados, son adecuados como monómeros del grupo (c). Tales ácidos carboxílicos son saturados y de cadena recta, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico (ácido hexanoico), ácido heptanoico, ácido caprílico, (ácido octanoico), ácido pelargónico, ácido cáprico (ácido decanoico), ácido undecanoico, ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido tridecanoico, ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácidos cerótico, ácido melísico (ácido triacontanoico). De acuerdo con la invención, también son adecuados ácidos carboxílicos insaturados, ramificados tales como ácido isobutírico, ácido isovalérico (ácido 3-metilbutírico) y ácido tuberculosteárico, y también son adecuados ácidos carboxílicos insaturados muy ramificados. Éstos últimos son conocidos por el término ácidos versáticos, tales como, por ejemplo,
- 15 ácido piválico, ácido neohexanoico, ácido neoheptanoico, ácido neooctanoico, ácido neononanoico y ácido neodecanoico. Ésteres de vinilo adecuados de ácidos carboxílicos de C₁-C₃₀, lineales o ramificados, son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, acetato de vinilo, propilheptanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo (VeOVA® 10 de Hexion Specialty Chemicals), neononanoato de vinilo (VeOVA® 9 de Hexion Specialty Chemicals) y pelargonato de vinilo.
- 20 Por supuesto pueden usarse mezclas deseadas cualesquiera de dichos monómeros (c).
- Los monómeros del grupo (c) se encuentran presentes en una cantidad desde 0 a 10% en peso en la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende los componentes (a), (b), y (c). Si se usan para modificar los polímeros, las cantidades usadas preferiblemente son desde 0.1 a 5% en peso, con base en la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende los componentes (a), (b), y (c).
- 25 La polimerización de los monómeros se efectúa en presencia de almidón degradado como componente (d), el cual tiene una masa molar M_w desde 1000 a 65 000 g/mol. Los pesos moleculares promedio M_w de los almidones degradados pueden determinarse fácilmente mediante métodos conocidos por la persona con habilidades en la técnica, por ejemplo por medio de cromatografía de permeación en gel con el uso de un detector de dispersión de luz de ángulos múltiples.
- 40 A fin de obtener un almidón de este tipo, es posible iniciar a partir de todos los tipos de almidón, por ejemplo almidón de patatas, harina, trigo, arroz, tapioca, guisantes, sorgo o almidones de cera que tienen un contenido de amilopectina > 80, preferiblemente > 95, % en peso, tal como almidón de maíz ceroso y almidón de patata ceroso. Los almidones pueden ser aniómicamente y/o catiónicamente modificados, esterificados, eterificados y/o reticulados. Se prefieren almidones aniónicos.
- 45 Si el peso molecular M_w de los almidones no se encuentra ya en el intervalo de 1000 a 65 000 g/mol, se someten a un incremento en peso molecular antes del inicio de la polimerización o en una etapa separada. Se prefiere un procedimiento en el cual se degrada un almidón de modo enzimático y/o por oxidación antes de iniciar la polimerización. La masa molar M_w del almidón degradado se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2500 a 35 000 g/mol.
- 50 En el caso de almidones cationizados, estos se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar almidón original con al menos un agente de cuaternización, tal como cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. Los almidones cationizados comprenden grupos de amonio cuaternarios.
- En el caso de almidones aniónicos, estos se obtienen por ejemplo mediante reacción oxidativa del almidón original con un agente oxidante adecuado, tal como hipoclorito o peryodato de sodio.
- 55 La proporción de grupos catiónicos o aniónicos en el almidón sustituido se indica con la ayuda del grado de sustitución (DS). Por ejemplo, es de 0.005 a 1.0, preferiblemente de 0.01 a 0.4.

- 5 Pueden usarse todos los almidones. La degradación de los almidones se efectúa preferiblemente antes de la polimerización de los monómeros pero también puede llevarse a cabo durante la polimerización de los monómeros. Puede llevarse a cabo mediante oxidación, térmicamente, por medio de acidólisis o de modo enzimático. De modo preferible, la degradación de almidón se efectúa de modo enzimático y/o por oxidación inmediatamente antes de iniciar la polimerización en emulsión en el aparato en el cual se va llevar a cabo la polimerización, o una etapa separada. En la polimerización es posible usar un solo almidón degradado o mezclas de dos o más almidones degradados.
- 10 El almidón se encuentra presente en la mezcla de reacción que comprende los componentes (a), (b), (c) y (d) en una cantidad de 15 a 40% en peso con base en el peso total del contenido de sólidos, preferiblemente de 25 a 35% en peso.
- 15 Las dispersiones de polímero finamente divididas que contienen almidón de acuerdo con la invención son obtenibles llevando a cabo la polimerización en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno, conocido de otra manera como reguladores de polimerización.
- 20 Los agentes de transferencia de cadena pueden ser agentes de transferencia de cadena que contienen terpeno. Por estos se entienden aquellos hidrocarburos que se componen de unidades de isopreno [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$] y por consiguiente pueden derivarse de la regla de isopreno. Los terpenos se dividen en monoterpenos (C_{10}), sesquiterpenos (C_{15}), diterpenos (C_{20}), sesterpenos (C_{25}), triterpenos (C_{30}) y tetraterpenos (C_{40}) y polyterpenos ($>\text{C}_{40}$), sustancialmente en terpenos acíclicos, monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos. Los terpenos son conocidos por una persona con habilidad en la técnica, por ejemplo a partir de Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición extendida y revisada, 1989-1992, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 25 En el sentido más estrecho, se entiende por terpenos hidrocarburos que tienen un esqueleto de $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, y los derivados de hidrogenación y deshidrogenación de los mismos y los alcoholes, cetonas, aldehídos y ésteres derivados de éstos.
- 30 De acuerdo con la invención, preferiblemente se utilizan monoterpenos monocíclicos, de modo particularmente preferido monoterpenos monocíclicos di-insaturados (llamados p-mentadienos). Ejemplos de monoterpenos monocíclicos diinsaturados son α -, β - y γ -terpineno, terpinoleno, (+)-(S)- α -felireno, (-)-(S)- α -felireno y limoneno. Se prefieren α -terpineno y terpinoleno y particularmente se prefiere terpinoleno.
- 35 Por supuesto también pueden usarse mezclas de dichos agentes de transferencia de cadena que contienen terpeno, pero preferiblemente se usa sólo un agente de transferencia que contiene terpeno, de modo particularmente preferible se usa sólo terpinoleno.
- 40 Los agentes de transferencia de cadena que contienen terpeno se usan en la polimerización en una cantidad de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros. Las cantidades dependen sustancialmente de la eficiencia del agente o agentes de transferencia de cadena utilizados en cada caso. Habitualmente se encuentran en el intervalo de 0.01 a 10% en peso, preferiblemente de 0.05 a 5.0% en peso, con base en los monómeros (a), (b) y (c).
- 45 A fin de iniciar la polimerización se utiliza un iniciador redox de acuerdo con la invención. Dichos iniciadores redox son preferiblemente sistemas redox hidrosolubles, de enlace de injerto, que comprenden por ejemplo 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. Otros sistemas redox adecuados son combinaciones de hidroperóxido de ter-butilo/dióxido de azufre, persulfato de sodio o de potasio, bisulfito de sodio, persulfato de amonio/bisulfito de sodio o persulfato de amonio/sulfato de hierro (II). Preferiblemente se utiliza peróxido de hidrógeno en combinación con una sal de metal pesado tal como sulfato de hierro (II). Frecuentemente, el sistema redox comprende adicionalmente un agente de reducción tal como ácido ascórbico, sulfoxilato de formaldehído de sodio, bisulfito de sodio o ditionito de sodio. Puesto que la polimerización de los monómeros se efectúa en presencia de almidón y puesto que el almidón actúa igualmente como agentes de reducción, por lo general se prescinde del uso concomitante de otros agentes de reducción. Se usan los iniciadores redox, por ejemplo, en una cantidad de 0.05 a 10% en peso, preferiblemente de 0.1 a 5% en peso, con base en los monómeros.
- 50 En algunas circunstancias sería deseable proporcionar composiciones de encolado a base de almidón que exhiban una estabilidad mejorada durante el almacenamiento. De manera inesperada, los inventores han encontrado que mediante la inclusión de al menos un compuesto de aluminio puede mejorarse la estabilidad durante el almacenamiento sin efectos perjudiciales en el desempeño del encolado. Adicionalmente, se ha encontrado que en algunas circunstancias las composiciones de encolado a base de almidón de la presente invención, las cuales contienen adicionalmente un compuesto de aluminio, pueden exhibir además efectos mejorados de encolado.
- 55 Así, las dispersiones de polímero de la presente invención también pueden contener de modo deseable al menos un compuesto de aluminio. Este compuesto de aluminio se incluirá de modo deseable a la dispersión de polímero que se haya formado.

ES 2 605 153 T3

- De manera típica, el compuesto de aluminio puede ser cualquier compuesto adecuado que no cambie adversamente las propiedades de la dispersión de polímero. Por lo general, el compuesto de aluminio puede ser un compuesto hidrosoluble. Compuestos de aluminio adecuados incluyen sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, fosfato de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y policloruro de aluminio. Compuestos de aluminio preferidos incluyen sulfato de aluminio y policloruro de aluminio.
- 5
- De manera típica el compuesto de aluminio puede incluirse en una cantidad de al menos 0.1 % en peso con base en el peso del contenido total de sólidos de la dispersión. La cantidad puede ser de tanto como 60 o 70% en peso pero generalmente será de hasta 50%. Otros intervalos adecuados incluyen al menos 1 % o al menos 2% o al menos 5% o por ejemplo hasta 30% o hasta 40%.
- 10
- Por consiguiente, se prefieren las dispersiones de polímero que son obtenibles mediante polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox y almidón; como los monómeros etilénicamente insaturados se usan
- (a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (b) de 65 a 80% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C_1-C_{12} y/o metacrilatos de alquilo de C_1-C_{12} ,
- 15
- (c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado, copolimerizable,
- y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% y se basa en el contenido de monómero activo y como el almidón se usan
- (d) de 25 a 35% en peso de al menos un almidón degradado que tienen una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),
- 20
- y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros usados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno,
- y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.
- 25
- Las dispersiones particularmente preferidas de polímero finamente dividida que contienen almidón son aquellas en que se usan
- (a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (b) de 65 a 80% en peso de un acrilato de alquilo de C_1-C_{12} o metacrilatos de alquilo de C_1-C_{12} ,
- (c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable
- 30
- como los monómeros etilénicamente insaturados y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% y está basada en el contenido de monómero activo y como el almidón se utilizan
- (d) de 25 a 35% en peso de al menos un almidón degradado que tienen una masa molar M_w de 2500 a 35 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),
- 35
- y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01% en peso, con base en los monómeros usados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno,
- y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.
- en particular, se prefieren aquellas dispersiones de polímero finamente dividida, que contienen almidón en las cuales se usan
- 40
- (a) de 20 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (b) de 65 a 75% en peso de un acrilato de alquilo de C_1-C_{12} ,
- (c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable

como los monómeros etilénicamente insaturados y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% y está basada en el contenido de monómero activo y

como el almidón se utilizan

- 5 (d) de 25 a 35% en peso de un almidón aniónico degradado que tienen una masa molar M_w de 2500 a 35 000 g/mol, con base del peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),

y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros usados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno

y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.

- 10 Especialmente se prefiere que en la dispersión de polímero finamente dividida, que contiene almidón se usen

(a) de 20 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(b) de 65 a 75% en peso de un acrilato de alquilo de C_1 - C_4 ,

(c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable

- 15 como los monómeros etilénicamente insaturados y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% y está basada en el contenido de monómero activo

y como almidón se utiliza

(d) de 25 a 35% en peso de un almidón aniónico degradado que tiene una masa molar M_w de 2500 a 35 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),

- 20 y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno,

y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.

La invención también se refiere a procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero finamente divididas que contienen almidón de acuerdo con la invención que son obtenibles mediante polimerización en emulsión.

- 25 Un procedimiento de este tipo se distingue porque se usan

(a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(b) de 65 a 80% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C_1 - C_{12} y/o metacrilato de alquilo de C_1 - C_{12} ,

(c) de 0 a 10% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable,

- 30 como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% y está basada en el contenido de monómero activo y se polimerizan

(d) de 15 a 40% en peso de al menos un almidón degradado que tiene una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),

- 35 en presencia de un iniciador redox en un medio acuoso y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno,

y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente un compuesto de aluminio.

- 40 La polimerización en emulsión de los monómeros (a) a (c) se efectúa en un medio acuoso en presencia de un almidón (d) que tiene una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol. Los monómeros pueden polimerizarse por el método de polimerización en emulsión, ya sea en el procedimiento de alimentación o bien en el procedimiento de bloque. De manera preferible, inicialmente se toma una solución acuosa del almidón degradado y de una sal de metal pesado y los monómeros se adicionan ya sea por separado o bien como una mezcla y, por separado de esto se adiciona continuamente o por lotes la parte oxidante del iniciador redox, preferiblemente peróxido de hidrógeno. También puede usarse un procedimiento de gradiente, el cual se divulga en el documento WO 2002/14393 A1, para la preparación de las dispersiones de polímero que contienen almidón.

La adición puede efectuarse de manera uniforme o no uniforme, es decir con una velocidad de dosificación variable durante el período de dosificación.

5 La polimerización habitualmente se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno. Durante la polimerización debe asegurarse el mezclado completo de los componentes. Así, la mezcla de reacción se agita preferiblemente durante toda la duración de la polimerización y de cualquier pos-polimerización subsiguiente.

La polimerización habitualmente se lleva a cabo a temperaturas de 30 a 110°C, preferiblemente de 50 a 100°C. También es posible el uso de un reactor resistente a la presión o llevar a cabo una polimerización continua en una cascada de tanques agitados o en un tubo de flujo.

10 Para mejorar el efecto de dispersión, al lote de polimerización pueden adicionarse emulsionantes habituales iónicos, no iónicos o anfóteros. Sólo opcionalmente se usan emulsionantes habituales. Las cantidades usadas son de 0 a 3% en peso se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0.02 a 2% en peso, con base en la suma de los monómeros (a), (b) y (c) utilizados. Los emulsionantes habituales se describen detalladamente en la bibliografía, cf. Por ejemplo M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, tercera edición, Synapse Information Resources Inc.

15 Ejemplos de emulsionantes habituales son los productos de reacción de alcoholes monohídricos de cadena larga (alcanoles de C₁₀ a C₂₂) con 4 a 5 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 generalmente se usan en forma neutralizada con álcali. Otros emulsionantes habituales son, por ejemplo, alcanosulfonatos de sodio, alquilosulfatos de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, ésteres sulfosuccínicos, sales de alquilamonio cuaternario, sales de alquilbencilamonio, tales como cloruros de dimetilalquil- de C₁₂ a C₁₈-bencilamonio, sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias, compuestos de amidoaminas cuaternaria, sales de alquilpiridinio, sales de alquilimidazolinio y sales de alquinoxazolinio.

20

25 Durante la polimerización en emulsión los monómeros pueden dosificarse directamente a la mezcla tomada inicialmente pueden adicionarse en forma de una emulsión o mini-emulsión acuosa al lote de polimerización. Para este propósito, los monómeros se emulsionan en agua usando los emulsionantes habituales ya mencionados.

30 La polimerización se lleva a cabo a pH de 2 a 9, preferiblemente en el intervalo débilmente ácido a pH de 3 a 5.5. El pH puede ajustarse al valor deseado antes o durante la polimerización con ácidos habituales, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, o con bases tales como solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, amoníaco, carbonato de amonio, etc. la dispersión se ajusta preferiblemente a pH de 3 a 5.5 después del final de la polimerización.

35 A fin de retirar los monómeros residuales tan sustancialmente como sea posible de la dispersión de polímero que contiene almidón, se lleva a cabo apropiadamente una pos-polimerización. Para este propósito se adiciona un iniciador del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, peróxidos, hidroperóxidos y/o iniciadores azoicos a la dispersión de polímero después del final de la polimerización principal. Igualmente es posible la combinación de iniciadores con agentes adecuados de reducción tales como, por ejemplo, ácido ascórbico o bisulfito de sodio. Preferiblemente se usan iniciadores solubles en aceite que son ligeramente solubles en agua, por ejemplo peróxidos orgánicos habituales tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-ter-butilo, hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumilo o peroxidocarbonato de bispiclohexilo.

40 Para la pos-polimerización se calienta la mezcla de reacción, por ejemplo, a una temperatura que corresponde a la temperatura a la cual se llevó a cabo la polimerización principal o que es de hasta 20 °C, preferiblemente de hasta 10 °C más alta. La polimerización principal es completa cuando el iniciador de polimerización ha sido consumido o la conversión de monómero es, por ejemplo, de al menos 98%, preferiblemente de al menos 99.5%. Preferiblemente se usa para la pos-polimerización hidroperóxido de ter-butilo. La pos-polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, en un intervalo de temperaturas de 35 a 100°C, en general de 45 a 95°C.

45 Después del fin de la polimerización puede adicionarse un agente de formación de complejos para iones de metal pesado a la dispersión de polímero en una cantidad tal que todos los iones de metal pesado se enlacen como un complejo.

50 Las dispersiones de polímero que contienen almidón comprenden partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 20 a 500 nm, preferiblemente de 50 a 250 nm. El tamaño medio de partícula puede determinarse mediante métodos conocidos por la persona experta en la técnica, tal como por ejemplo espectroscopía de correlación de láser, ultra-centrifugación o HDF (fraccionamiento hidrodinámico). Otra medida del tamaño de partícula de las partículas de polímero dispersado es el valor de LT. Para determinar el valor LT (transmitancia de la luz), en cada caso se mide la dispersión de polímero que va a investigarse en una disolución acuosa al 0.1 % en peso en una celda que tiene una longitud de borde de 2.5 cm usando luz de 600 nm de longitud de onda y se compara con la transmitancia correspondiente de agua en las mismas condiciones de medición. La transmitancia de agua se especifica como 100%. Mientras más finamente dividida sea la dispersión, más alto es el valor de LT que se mide por el método descrito antes. De los valores medidos es posible calcular el tamaño medio de partícula, cf. B.

55

Verner, M. Bárta, B. Sedláček, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles [Tablas de funciones de dispersión para partículas esféricas], Praga, 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1.

El contenido de sólidos de la dispersión de polímero que contiene almidón es, por ejemplo, de 5 a 50% en peso y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 15 a 40% en peso.

- 5 Las dispersiones de polímero finamente divididas que contienen almidón, descritas antes, se usan como colas para papel, cartón y cartulina. Pueden usarse tanto como colas de superficie y como colas internas en las cantidades habituales en cada caso. Se prefiere el uso como cola de superficie. Aquí, las dispersiones de acuerdo con la invención pueden tratarse mediante todos los métodos adecuados en el caso de encolado superficial. Las dispersiones de polímero pueden aplicarse a la superficie del papel que va a encolarse, por ejemplo por medio de
- 10 una prensa de cola, prensa de película o un aplicador de compuerta-rodillo. Para usar habitualmente se adiciona la dispersión al licor de la prensa de cola en una cantidad de 0.05 a 3% en peso, con base en la sustancia sólida y depende del grado deseado de encolado de los papeles que van a terminarse. Adicionalmente, el licor de prensa de cola puede comprender otras sustancias tales como, por ejemplo, almidón, pigmentos, tintes, abrillantadores ópticos, biocidas, agentes de resistencia del papel, agentes de fijado, antiespumantes, ayudantes de retención y/o ayudantes de drenaje. Las cantidades de polímero que se aplican a la superficie del producto de papel son, por ejemplo, de
- 15 0.005 a 1.0 g/m², preferiblemente de 0.01 a 0.5 g/m². En comparación con las colas conocidas, las colas de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que dan un mejor efecto de encolado incluso cuando se aplican en pequeñas cantidades, especialmente sobre papeles no recubiertos, libres de madera.

Invención se explica más detalladamente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

20 Ejemplos

Los datos porcentuales en los ejemplos son por ciento en peso a menos que sea evidente de otra manera del contexto.

- 25 Los valores de LT se determinaron en una solución acuosa al 0.1 % de la dispersión que va determinarse, usando un aparato DR/2010 de Hach a una longitud de onda de 600 nm. Los tamaños de partícula se determinaron por medio de un medidor de tamaños de partícula de alto rendimiento (HPPS) de Malvern que utiliza un láser de He-Ne (633 nm) a un ángulo de dispersión de 173°.

Ejemplo 1

Dispersión 1

- 30 En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron 75.00 g de almidón degradado por oxidación (80 % en peso) con un grado de sustitución de COO⁻ de 0.03 - 0.04 y un valor de K de 34 (determinado según DIN 53726) (Amilex® 15 de Co. Südstärke) y 370.00 g de agua desmineralizada a la carga y se calentó hasta 80°C mientras se agitaba durante 1 h. Luego se adicionaron 1.40 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y la mezcla fue agitada durante 20 min. Después se adicionaron
- 35 4.00 g (10% en peso) de solución de sulfato de hierro (II) heptahidrato en agua, por lo cual se detuvo la degradación enzimática. A continuación se inició la alimentación de 70.00 g (5% en peso) de solución de peróxido de hidrógeno y se alimentó durante 165 min. De manera concomitante también se alimentó una mezcla de 42.00 g de estireno, 98.00 g de acrilato de ter-butilo, 1.00 g de terpinoleno (90 % en peso), 0.50 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil de C₁₄-C₁₅-sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y 110.00 g de agua desmineralizada durante 120
- 40 min. Después del inicio de las dos alimentaciones la temperatura de reacción se ha incrementado hasta 85°C durante 5 min. Al final de la alimentación de monómero se adicionaron 15.00 g de agua desmineralizada. 15 minutos después de terminar la alimentación de peróxido de hidrógeno, se adicionaron 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo y 1.00 g de una solución de ácido ascórbico de 10% en peso y se agitó durante 15 minutos, se renueva adición de 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo. El lote se agitó adicionalmente por 30 minutos y luego se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividida
- 45 que tiene un contenido de sólidos de 26% en peso, un valor de LT (0.1 %) de 83.4% y un tamaño de partícula de 76 nm.

Ejemplo comparativo 1

Dispersión 2

- 50 En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron 75.00 g de almidón degradado por oxidación (80 % en peso) con un grado de sustitución de COO⁻ de 0.03 - 0.04 y un valor de K de 34 (determinados según DIN 53726) (Amilex® 15 de Co. Südstärke) y 370.00 g de agua desmineralizada a la carga y se calentaron hasta 80°C mientras se agitaba durante 1 h. Luego se adicionaron 1.40 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y la mezcla fue agitada durante 20 min. Después se adicionaron 4.00 g (10% en peso) de solución de sulfato de hierro (II) heptahidrato en agua, por lo cual se detuvo la

degradación enzimática. A continuación se inició la alimentación de 70.00 g (5% en peso) solución de peróxido de hidrógeno y se alimentó durante 165 min. De manera concomitante también se alimentó una mezcla de 42.00 g de estireno, 98.00 g de acrilato de ter-butilo, 0.50 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil - de C₁₄-C₁₅- sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y 110.00 g de agua desmineralizada durante 120 min. Después de iniciar las dos alimentaciones la temperatura de reacción ha sido incrementada hasta 85°C durante 5 minutos. Al final de la alimentación de monómero se adicionaron 15.00 g de agua desmineralizada. 15 minutos después de terminar la alimentación de peróxido de hidrógeno, se adicionaron 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter.-butilo y 1.00 g de una solución de ácido ascórbico de 10% en peso y se agitó durante 15 minutos, seguido por una nueva adición de 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter.-butilo. El lote se agitó adicionalmente por 30 minutos y luego se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividida que tenía un contenido de sólidos de 25% en peso, un valor de LT (0.1 %) de 73% y un tamaño de partícula de 73 nm.

Ejemplo 2

Dispersión 3

En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron a la carga 73.62 g de almidón catiónico Avecat 15 (81.5 % en peso), 0.75 g (1 % en peso) desolución de enzima Temamil 120 L) y 370.00 g de agua desmineralizada y se calentaron hasta 80 °C mientras se agitaba durante 1 hora. Luego se adicionaron 7.50 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y la mezcla fue agitada durante 20 min. Después se agregaron 4.00 g (10% en peso) de solución acuosa de sulfato de hierro (II) heptahidrato, por lo cual se detuvo la degradación enzimática. A continuación se inició la alimentación de 70.00 g (5% en peso) de solución de peróxido de hidrógeno y se alimentó durante 165 minutos. Después de iniciar la alimentación de iniciador la temperatura de reacción se ha incrementado hasta 85°C durante 5 minutos y 10 minutos más tarde también se inició una mezcla de 42.00 g de estireno, 98.00 g de acrilato de ter-butilo, 1.00 g de terpinoleno (90 % en peso), 0.50 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil de C₁₄-C₁₅-sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y 110.00 g de agua desmineralizada y se alimentó durante 120 min. Al final de la alimentación de monómero se adicionaron 15.00 g de agua desmineralizada. 15 minutos después de terminar la alimentación de peróxido de hidrógeno, se adicionaron 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo y 1.00 g de una solución de ácido ascórbico de 10% en peso y se agitó durante 15 minutos, seguido de una nueva adición de 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo. El lote se agitó adicionalmente durante 30 minutos y luego se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividida que tenía un contenido de sólidos de 25.25% en peso, un valor de LT (0.1 %) de 81% y un tamaño de partícula de 72 nm.

Ejemplo comparativo 2

Dispersión 4

En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron a la carga 73.62 g de almidón catiónico Avecat 15 (81.5 % en peso), 0.75 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L) y 370.00 g de agua desmineralizada y se calentó hasta 80 °C mientras se agitaba durante 1 hora. Luego se adicionaron 7.50 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y la mezcla fue agitada durante 20 min. Después se agregaron 4.00 g (10% en peso) de solución acuosa de sulfato de hierro (II) heptahidrato, por lo cual se detuvo la degradación enzimática. A continuación se inició la alimentación de 70.00 g (5% en peso) de solución de peróxido de hidrógeno y se alimentó durante 165 min. Después de iniciar la alimentación del iniciador, la temperatura de reacción se ha incrementado hasta 85°C durante 5 minutos y 10 minutos más tarde también se inicia una mezcla de 42.00 g de estireno, 98.00 g de acrilato de ter-butilo, 0.50 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil- de C₁₄-C₁₅-sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y 110.00 g de agua desmineralizada y se alimenta durante 120 min. Al final de la alimentación de monómero se adicionaron 15.00 g de agua desmineralizada. 15 minutos después de completarse la alimentación de peróxido de hidrógeno se adicionaron 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo y 1.00 g de una solución de ácido ascórbico de 10% en peso y se agitó durante 15 minutos, seguido de una nueva adición de 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo. El lote se agitó adicionalmente por 30 minutos y luego se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividida que tenía un contenido de sólidos de 24.7% en peso, un valor de LT (0.1 %) de 72.3% y un tamaño de partícula de 82 nm.

50 Ejemplo comparativo 3

Dispersión 5

En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron a la carga 75.00 g de almidón degradado por oxidación (80 % en peso) con un grado de sustitución de COO⁻ de 0.03 - 0.04 y un valor de K de 34 (determinado según DIN 53726) (Amilex® 15 de Co. Südstärke) y 370.00 g de agua desmineralizada y se calentaron hasta 80°C mientras se agitaba. Luego se agregaron 1.40 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y la mezcla se agitó durante 20 minutos. Después se adicionaron 4.00 g (10% en peso) de solución acuosa de sulfato de hierro (II) heptahidrato, por lo cual se detuvo la degradación enzimática. A

5 continuación se inició la alimentación de 68.00 g (5% en peso) de peróxido de hidrógeno y se alimentó durante 165 minutos. De manera concomitante también se alimentó una mezcla de 92.00 g de estireno, 46.00 g de acrilato de n-butilo, 1.50 g de ácido acrílico, 0.6 g de terpinoleno (90 % en peso), 0.50 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil- de C₁₄-C₁₅-sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y también se alimentaron 110.00 g de agua desmineralizada durante 120 minutos. Después de iniciar ambas alimentaciones la temperatura de reacción ha aumentado hasta 85°C durante 5 minutos. Al final de la alimentación de monómero se adicionaron 15.00 g de agua desmineralizada. 15 minutos después se completar la alimentación de peróxido de hidrógeno, se agregaron 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 30 minutos y finalmente se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividida que tenía un contenido de sólidos de 25.3% en peso, un valor de LT (0.1%) de 79.5% y un tamaño de partícula de 70 nm.

Ejemplo comparativo 4

Dispersión 6

15 En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron a la carga 79.55 g de almidón degradado por oxidación (80 % en peso) con un grado de sustitución de COO⁻ de 0.03 - 0.04 y un valor de K de 34 (determinado según DIN 53726) (Amilex® 15 de Co. Südstärke) y 430.00 g de agua desmineralizada y se calentó hasta 85°C mientras se agitaba. Luego se agregaron 2.30 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y 1.02 g (25% en peso) de acetato de calcio hidrato y la mezcla fue agitada durante 30 min. Después se adicionaron 2.6 g (10% en peso) de solución en agua de sulfato de hierro (II) heptahidrato y 9.22 g de ácido acético, por lo cual se detuvo la degradación enzimática. A continuación se agregaron 4.45 g (5% en peso) de solución de peróxido de hidrógeno en 1 minuto y se iniciaron otros 40.05 g de la misma solución de peróxido de hidrógeno y se alimentaron durante 120 minutos. De manera concomitante también se alimentó una mezcla de 84.64 g de estireno, 42.32 g de acrilato de ter-butilo, 42.32 g de acrilato de 2-etil-hexilo, 2.30 g de ter-dodecilmcaptano, 0.20 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil- de C₁₄-C₁₅- sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y también se alimentaron 124.17 g de agua desmineralizada durante 90 minutos. Al final de la alimentación de peróxido, la mezcla de reacción se agitó adicionalmente por 30 minutos y se enfrió a 50 °C. Luego se adicionaron 2.19 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 30 minutos seguido de enfriamiento a la temperatura ambiente. A esta temperatura se agregaron 28.94 g (25 % en peso) de hidróxido de sodio durante 5 minutos y finalmente se adicionaron 100 g de agua desmineralizada. Se obtuvo una dispersión de polímero que tenía un contenido de sólidos de 24.3% en peso, un valor de LT (0.1 %) de 67.2% y un tamaño de partícula de 72 nm.

Ejemplo comparativo 5

Dispersión 7

35 En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron a la carga 77.15 g de almidón degradado por oxidación (80 % en peso) con un grado de sustitución de COO⁻ de 0.03 - 0.04 y un valor de K de 34 (determinado según DIN 53726) (Amilex® 15 de Co. Südstärke) y 159.65 g de agua desmineralizada y se calentó hasta 85°C durante 45 min mientras se agitaba. Luego se agregaron 5.40 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y 0.86 g (25% en peso) de acetato de calcio hidrato y la mezcla fue agitada durante 30 min. Después se adicionaron 17.10 g (1% en peso) de solución en agua de sulfato de hierro (II) heptahidrato y 8.57 g de ácido acético, por lo cual se detuvo la degradación enzimática. A continuación se alimentaron 22.72 g (30% en peso) de solución de peróxido de hidrógeno durante 30 minutos y adicionalmente se alimentaron 5.68 g de la misma solución de peróxido de hidrógeno durante 75 minutos. De manera concomitante con la alimentación de peróxido también se alimentó una mezcla de 105.00 g de estireno, 45.00 g diacrilato de n-butilo, 2.70 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil - de C₁₄-C₁₅- sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y 53.57 g de agua desmineralizada durante 90 minutos. Al final de la alimentación de peróxido se enfrió la mezcla de reacción a la temperatura ambiente. A esta temperatura se ajustó el pH con hidróxido de sodio a un valor de pH de 5. Se obtuvo una dispersión de polímero que tenía un contenido de sólidos de 32.9% en peso, un valor de LT (0.1 %) de 3.4% y un tamaño de partícula de 372 nm.

Ejemplo 3

Dispersión 8

50 En un matraz de 2 l de junta esmerilada, equipado con agitador y medición de temperatura interna, se adicionaron a la carga 72.29 g de almidón catiónico Lyckeby PU-11597 (83 % en peso) y 370.00 g de agua desmineralizada y se calentó hasta 80°C mientras se agitaba durante 1 h. Luego se adicionaron 7.70 g (1 % en peso) de solución de enzima Temamil 120 L y la mezcla se agitó durante 20 minutos. Después se agregaron 4.00 g (10% en peso) de solución en agua de sulfato de hierro (II) heptahidrato, por lo cual se detuvo la degradación enzimática. A 55 continuación se inició la alimentación de 70.00 g (5% en peso) de solución de peróxido de hidrógeno y se alimentó durante 165 minutos. Después de iniciar la alimentación del iniciador, la temperatura de reacción se ha incrementado hasta 85°C durante 5 minutos y 10 minutos más tarde también se inició una mezcla de 42.00 g de

estireno, 98.00 g de acrilato de ter-butilo, 1.00 g de terpinoleno (90 % en peso), 0.50 g (40% en peso) de emulsionante K30 (alquil - de C₁₄-C₁₅- sulfonato de Na, Emulgator® K30 de Bayer AG) y 110.00 g de agua desmineralizada y se alimentó durante 120 minutos. Al final de la alimentación de monómero se agregaron 15.00 g de agua desmineralizada. 15 minutos después de completarse la alimentación de peróxido de hidrógeno, se adicionaron 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo y 1.00 g de una solución de ácido ascórbico de 10% en peso y se agitó durante 15 minutos, seguido de una nueva adición de 2.00 g (10% en peso) de hidroperóxido de ter-butilo. El lote se agitó adicionalmente por 30 minutos y luego se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividida que tenía un contenido de sólidos de 24.7% en peso, un valor de LT (0.1 %) de 84.3% y un tamaño de partícula de 67 nm.

10 **Ejemplo 4**

Mezcla 1

La dispersión del ejemplo 3 (Dispersión 8) fue combinada con sulfato de aluminio a una proporción de 3:1 en peso.

Ejemplo 5

Mezcla 2

15 La dispersión del ejemplo 1 (Dispersión 1) fue combinada con sulfato de aluminio a una proporción de 3:1 en peso.

Ensayo de características de desempeño de las dispersiones de polímero obtenida de acuerdo con los ejemplos y los ejemplos comparativos.

20 Se ajustó una solución acuosa de un almidón de maíz degradado a la concentración deseada. Las dispersiones de los ejemplos y del ejemplo comparativo que iban ensayarse se dosificaron a la solución de almidón de modo que el licor de prensa de cola comprendía 100 g/l de un almidón de maíz degradado y 1-3 g/l de la respectiva dispersión. La mezcla de solución de almidón y de dispersión de polímero se aplicó luego por medio de una prensa de cola a papel que tenía un gramaje de 80 g/m², el cual estaba ligeramente pre-encolado en la pulpa con AKD (alquildiceteno), a una temperatura de 50°C. La absorción de la preparación fue en la región de aproximadamente 45%. Después, los papeles tratados de esta manera se secaron por medio de secado de contacto a 90 °C, se acondicionaron por 24 horas a humedad atmosférica de 50% y luego se sometieron a los ensayos.

25 El papel de ensayo utilizado era un papel que había sido pre-encolado ligeramente en la pulpa con AKD y tenía la siguiente composición: composición de fibra (80% de pulpa de sulfato de madera de abedul blanqueada y 20% de pulpa de sulfato de madera de pino blanqueada) que tiene un contenido de material de carga de 19% (Hydrocarb® 60ME de Omya)

30 Para determinar el grado de encolado de los papeles encolados en la superficie se determinó el valor de Cobb de acuerdo con DIN EN 20 535. La absorción de agua de la lámina de papel en g/m² después del contacto con el agua y tiempo de contacto de 60 segundos (o 120 segundos) se define como el valor de Cobb₆₀ (o Cobb₁₂₀). Mientras más bajo sea el valor de Cobb, mejor es el efecto de encolado de la dispersión usada.

35 Los resultados de los ensayos para las dispersiones correspondientes a los ejemplos 1 y 2 y a los ejemplos comparativos 1 a 5 que usan cantidades de 0.5, 0.6 y 0.8 g/l de sólidos respectivamente se recopilan en la tabla 1. Los ensayos para las dispersiones correspondientes a los ejemplos 1 a 5 y al ejemplo comparativo 2 que usan cantidades de 0.3, 0.4 y 0.5 g/l respectivamente se llevaron a cabo un día diferente y los resultados se recopilan en la tabla 2.

Tabla 1: Resultados del ensayo de las características de desempeño

Cantidad aplicada [g/l]	Valor de Cobb ₆₀ [g/m ²]			Valor de Cobb ₁₂₀ [g/m ²]
	0.5	0.6	0.8	0.8
Ejemplo 1	90	58	30	50
Ejemplo comparativo 1	130	126	88	136
Ejemplo 2	130	116	48	99
Ejemplo comparativo 2	129	116	87	137
Ejemplo comparativo 3	143	142	130	160
Ejemplo comparativo 4	132	120	116	155
Ejemplo comparativo 5	160	150	144	166

40

Tabla 2

Cantidad aplicada [g/l]	Valor de Cobb ₆₀ [g/m ²]			Valor de Cobb ₁₂₀ [g/m ²]
	0.3	0.4	0.5	0.5
Ejemplo 1	92	58	35	61
Ejemplo comparativo 2	120	118	99	121
Ejemplo 3	118	103	75	98
Ejemplo 4	39	35	31	42
Ejemplo 5	96	38	33	61

5 Los resultados muestran que se logra un mejor efecto total de encolado medido mediante los valores de Cobb₆₀ y Cobb₁₂₀ por los ejemplos de la invención. Adicionalmente, de la tabla 2 puede verse que las dispersiones que contienen un compuesto de aluminio exhiben un encolado todavía mejor.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón, la cual es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos una iniciadores redox y almidón, en la cual se utilizan
- 5 (a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
(b) de 65 a 80% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C₁-C₁₂ y/o metacrilato de alquilo de C₁-C₁₂,
(c) de 0 a 10% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable,
como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% con base en el contenido de monómero activo
- 10 y se usan
(d) de 15 a 40% en peso de al menos un almidón degradado que tiene una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),
como el almidón,
y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01% en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno, y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente un compuesto de aluminio.
- 15 2. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual se usan
- (a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- 20 (b) de 65 a 80% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C₁-C₁₂ y/o metacrilato de alquilo de C₁-C₁₂,
(c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable
como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% con base en el contenido de monómero activo
y se usan
- 25 (d) de 25 a 35% en peso de al menos un almidón degradado que tiene una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),
como el almidón,
y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno, y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.
- 30 3. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la cual se usan
- (a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- 35 (b) de 65 a 80% en peso of un acrilato de alquilo de C₁-C₁₂ o metacrilato de alquilo de C₁-C₁₂,
(c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable
como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% con base en el contenido de monómero activo
y se usan
- 40 (d) de 25 a 35% en peso de al menos un almidón degradado que tiene una masa molar M_w de 2500 a 35 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d), como el almidón,

y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno, y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.

5 4. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual se usan

(a) de 20 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(b) de 65 a 75% en peso de un acrilato de alquilo de C₁-C₁₂,

(c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable

10 como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% con base en el contenido de monómero activo

y se usan

(d) de 25 a 35% en peso de un almidón aniónico degradado que tiene una masa molar M_w de 2500 a 35 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),

15 como el almidón,

y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01% en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno, y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.

20 5. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual se usan

(a) de 20 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(b) de 65 a 75% en peso de un acrilato de alquilo de C₁-C₄,

(c) de 0 a 5% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable

25 como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% con base en el contenido de monómero activo

y se usan

(d) de 25 a 35% en peso de un almidón aniónico degradado que tiene una masa molar M_w de 2500 a 35 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),

30 como el almidón,

y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno, y en la cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente 0.1 a 50% de un compuesto de aluminio con base en el peso total del contenido de sólidos de la dispersión de polímero.

35 6. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el agente de transferencia de cadena que contiene terpeno se usa en una cantidad de 0.01 a 10% en peso, con base en los monómeros.

40 7. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el agente de transferencia de cadena que contiene terpeno se usa en una cantidad de 0.05 a 5% en peso, con base en los monómeros.

8. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el agente de transferencia de cadena es un monoterpeno monocíclico, preferiblemente terpinoleno.

9. La dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la polimerización se lleva a cabo en presencia de 0.05 a 5% en peso de terpinoleno como el agente de transferencia de cadena.
- 5 10. Un procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero finamente divididas que contienen almidón de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual se usan
- (a) de 15 a 35% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (b) de 65 a 80% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C₁-C₁₂ y/o metacrilato de alquilo de C₁-C₁₂,
- (c) de 0 a 10% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable,
- 10 como los monómeros etilénicamente insaturados, y la suma de (a) + (b) + (c) es igual a 100% y está basada en el contenido de monómero activo y se polimerizan
- (d) de 15 a 40% en peso de al menos un almidón degradado que tiene una masa molar M_w de 1000 a 65 000 g/mol, con base en el peso total del contenido de sólidos de los componentes (a) + (b) + (c) + (d),
- 15 en presencia de un iniciador redox en un medio acuoso y la polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos 0.01 % en peso, con base en los monómeros utilizados, de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno, y en el cual la dispersión de polímero comprende opcionalmente un compuesto de aluminio.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual el agente de transferencia de cadena es un monoterpeno monocíclico, preferiblemente terpinoleno.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el cual la polimerización se lleva a cabo en presencia de 0.05 a 5% en peso de al menos un agente de transferencia de cadena que contiene terpeno.
- 20 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual la polimerización se lleva a cabo en presencia de 0.05 a 5% en peso de terpinoleno como el agente de transferencia de cadena.
14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el cual después del final de la polimerización principal a la dispersión de polímero se adiciona un iniciador del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, peróxidos, hidroperóxidos y/o iniciadores azoicos y se lleva a cabo una post-polimerización.
- 25 15. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el cual se adiciona hidroperóxido de terbutilo a la dispersión de polímero para la post-polimerización.
16. El uso de la dispersión de polímero finamente dividida que contiene almidón de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 como una cola para papel, cartón y cartulina.