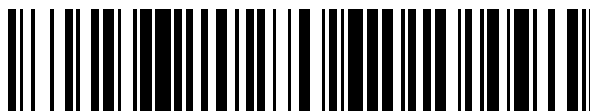


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 569**

51 Int. Cl.:

**C08F 251/00** (2006.01)  
**C08F 220/18** (2006.01)  
**C08F 212/08** (2006.01)  
**D21H 21/16** (2006.01)  
**D21H 17/37** (2006.01)  
**D21H 17/36** (2006.01)  
**D21H 17/24** (2006.01)  
**C08K 3/20** (2006.01)  
**C08F 2/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2013 PCT/FI2013/050031**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13104832**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2013 E 13701675 (4)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2802611**

54 Título: **Método para controlar la distribución del tamaño de partículas de un polímero durante la preparación de una dispersión acuosa del polímero, dispersión acuosa del polímero y su uso**

30 Prioridad:

**12.01.2012 FI 20125036**  
**12.01.2012 US 201261585677 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEURANEN, HELENA;**  
**HEISKA, PERTTU;**  
**HUHTALA, KIMMO y**  
**BRUUN, NINA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 610 569 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

Método para controlar la distribución del tamaño de partículas de un polímero durante la preparación de una dispersión acuosa del polímero, dispersión acuosa del polímero y su uso

5 La presente invención se refiere a un método para controlar la distribución del tamaño de las partículas de un polímero durante la preparación de una dispersión acuosa del polímero de acuerdo con el preámbulo de las reivindicaciones adjuntas.

10 En la fabricación de pasta y papel se usan dispersiones de polímeros de almidón con injertos. Estas dispersiones se pueden usar para diversos fines, por ejemplo, para composiciones de encolado en superficie o para incrementar la resistencia en seco del papel. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 6.426.381 describe copolímeros de estireno/(met)acrilato que se pueden usar para el encolado en superficie. La patente de los Estados Unidos 6.426.381 describe además que las dispersiones obtenidas tienen un tamaño de las partículas menor que 100 nm, incluso de 50 a 90 nm. Sin embargo, en la práctica, se ha observado que incluso si la mayoría de las partículas del polímero formado en la dispersión acuosa son relativamente pequeñas, existe también una cantidad de partículas grandes del polímero o de aglomerados del polímero. Este hecho se demuestra observando una distribución típica del tamaño de las partículas de estas dispersiones del polímero. En una dispersión que tiene un valor de D50 menor que 100 nm, el valor de D90 puede ya ser alrededor de 130 nm y el valor de D99 alrededor de 400 nm. Esto indica ya claramente la presencia de partículas grandes del polímero o de aglomerados del polímero.

15 Una distribución no uniforme del tamaño de las partículas en la dispersión acuosa puede tener efectos negativos en el uso final de las dispersiones del polímero en aplicaciones de fabricación de papel. Además, se ha observado que el tamaño pequeño de las partículas ofrece ventajas en muchas aplicaciones. Por lo tanto, existe interés en preparar dispersiones de polímeros que comprendan partículas pequeñas y de tamaño uniforme.

La solicitud de patente EP 1321574 describe una composición de encolado en superficie que comprende un polímero y un compuesto reactivo de aluminio. El polímero se obtiene mediante polimerización de almidón degradado, estireno y (met)acrilato de alquilo.

25 La solicitud de patente WO 00/23479 describe agentes de encolado que comprenden polímeros sintéticos dispersos en una solución acuosa. Los polímeros se preparan mediante copolimerización de estireno, que puede opcionalmente estar sustituido, y ciertos acrilatos en presencia de un agente estabilizador, que puede ser un polisacárido.

Un objeto de esta invención es minimizar o incluso eliminar los inconvenientes existentes en la técnica anterior.

30 Un objeto es también proporcionar un método con el que se pueda eliminar o reducir la existencia o formación de partículas grandes del polímero o de aglomerados del polímero en la dispersión.

Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un método con el que se pueda ajustar el tamaño de las partículas del polímero.

35 Otro objeto es proporcionar una dispersión acuosa del polímero que tenga un tamaño pequeño de las partículas y una cantidad despreciable de partículas grandes o aglomerados.

Estos objetos se consiguen con un método que tiene las características presentadas a continuación en la parte caracterizadora de las reivindicaciones independientes.

40 En la reivindicación 1 se define el método de acuerdo con la presente invención para controlar la distribución del tamaño de las partículas del polímero formadas durante la preparación de una dispersión acuosa del polímero, y el método comprende:

- obtener una solución acuosa de un polisacárido, que comprende

- (a) 10 a 40% en peso de un polisacárido que contiene un grupo hidroxilo libre, como almidón,

- polimerizar en la solución del polisacárido y en presencia de un sistema redox soluble en agua, que enlaza injertos

- (b) 30 a 60% en peso de por lo menos un estireno sustituido opcionalmente,

45 - (c) 60 a 30% en peso de por lo menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- (d) 0 a 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados

en el que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%, y

50 en el que la distribución del tamaño de las partículas formadas del polímero se controla ajustando la viscosidad de la solución del polisacárido antes de la polimerización a un nivel menor que 20 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro LVDV con husillo 18, 60 rpm.

Se obtiene una dispersión acuosa típica del polímero mediante copolimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de

– (a) 10 a 40% en peso de un polisacárido que contiene un grupo hidroxilo libre, como almidón, comprendiendo los monómeros

5 – (b) 30 a 60% en peso de por lo menos un estireno sustituido opcionalmente,

– (c) 60 a 30% en peso de por lo menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

– (d) 0 a 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados,

Y usando

10 – (e) un sistema redox soluble en agua, enlazador de injertos, como iniciador de radicales libres para la copolimerización de la emulsión por radicales libres,

en el que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%, y

en el que el valor de D<sub>99</sub> del tamaño de las partículas es menor que 160 nm para las partículas del polímero presentes en la dispersión del polímero.

15 El uso típico de la dispersión acuosa del polímero es para la preparación de composiciones usadas en la fabricación de papel, cartón o productos similares.

20 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que ajustando, antes de la polimerización, la viscosidad de la solución del polisacárido a un nivel menor que 20 mPa.s, las partículas formadas del polímero son de tamaño pequeño y la distribución del tamaño de las partículas es estrecha. Se ha observado que no existen en la práctica partículas grandes ni aglomerados en la dispersión obtenida. Las partículas pequeñas del polímero con una distribución estrecha del tamaño ofrecen ventajas inesperadas. Por ejemplo, es posible obtener una dispersión del polímero con un contenido elevado de sólidos que tenga todavía propiedades buenas, o por lo menos aceptables, de la viscosidad. Además, se ha observado que una distribución estrecha del tamaño de las partículas mejora la función de la dispersión del polímero en muchas aplicaciones de la fabricación de papel, por ejemplo, como agente de resistencia.

25 La viscosidad de la solución del polisacárido, como una solución de almidón, antes de la polimerización, esto es, antes de la adición de los monómeros a la solución de almidón, se ajusta a un nivel menor que 15 mPa.s, preferiblemente menor que 10 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm. La viscosidad de la solución del polisacárido, como una solución de almidón, antes de la polimerización se puede ajustar más preferiblemente en el intervalo de 6 a 10 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm.

30 De acuerdo con una realización de la invención, la viscosidad de la solución del polisacárido, como la solución de almidón, se puede ajustar antes de la polimerización a un contenido de sólidos del 15%, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm.

35 De acuerdo con una realización de la invención, el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido, como la solución de almidón, se realiza ajustando el pH de la solución del polisacárido a menos de 2,5, preferiblemente a menos de 2,3, antes de la polimerización, Esto significa que la polimerización se realiza a valores del pH menores que 2,5, ajustando el pH de la solución del polisacárido típicamente en el intervalo ácido de 1,3 a 2,4, preferiblemente de 1,5 a 2,3, más preferiblemente 1,7 a 2,1. El valor del pH se puede ajustar al valor deseado antes del inicio de la polimerización usando ácidos minerales o ácidos orgánicos convencionales, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido acético, preferiblemente ácido sulfúrico.

40 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido, como la solución de almidón, se realiza ajustando, antes de la polimerización, el contenido de sólidos secos de la solución del polisacárido a menos de 35% en peso, preferiblemente a menos de 30% en peso, más preferiblemente a menos de 25% en peso. El contenido de sólidos secos de la solución del polisacárido se ajusta, antes de la polimerización, típicamente en el intervalo de 15 a 35% en peso, más típicamente de 15 a 30% en peso, preferiblemente de 20 a 25% en peso.

45 En la presente invención es posible usar un polisacárido que contenga un grupo hidroxilo libre, como almidón. De acuerdo con una realización de la invención, el polisacárido que contiene un grupo hidroxilo libre se puede seleccionar del grupo que consiste en amilosa, amilopectina, carragenina, celulosa, quitosán, quitina, dextrinas, goma de guar (guarano) y otros galactomananos, goma arábiga, componentes de hemicelulosas y pululano, preferiblemente del grupo que consiste en amilosa, amilopectina, dextrina y galactomananos. Las más preferidas son amilosa y amilopectina.

De acuerdo con otra realización de la invención, preferiblemente el polisacárido que se usa puede ser almidón modificado o no modificado. El almidón que se puede usar en la presente invención puede ser cualquier almidón natural conveniente, como almidón de patata, arroz, maíz, maíz céreo, trigo, cebada o tapioca, prefiriéndose el almidón de patata. Son ventajosos los almidones que tienen un contenido de amilopectina mayor que 80%,  
5 preferiblemente mayor que 95%. Los almidones también pueden estar modificados, por ejemplo, anionizados, cationizados y/o degradados. El almidón anionizado comprende grupos aniónicos, como grupos carboxilatos o fosfatos, mientras que el almidón cationizado comprende grupos catiónicos, como grupos de amonio cuaternario. El grado de sustitución (DS), que indica el número medio de grupos aniónicos/catiónicos presentes en el almidón por  
10 unidad de glucosa, es típicamente 0,01-0,20. También se pueden usar almidones anfóteros, que comprenden tanto grupos aniónicos como grupos catiónicos. También es posible usar almidones modificados químicamente, como hidroxietil- o hidroxipropilalmidones.

El polisacárido, como el almidón, se puede degradar antes de la polimerización, usando agentes oxidantes convenientes, como hipoclorito y/o peróxido de hidrógeno. De acuerdo con una realización ventajosa, el almidón se  
15 degrada con hipoclorito para mejorar las propiedades de disolución del almidón y después se realiza una degradación adicional, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno, por ejemplo, un poco antes de la posterior copolimerización por injertos. En este caso, se usa peróxido de hidrógeno (calculado como 100%) a concentraciones de 0,3 a 5,0% en peso, referido al almidón empleado. La cantidad exacta de peróxido de hidrógeno depende del peso molecular al que se ha de degradar el almidón.

De acuerdo con una realización de la invención, el polisacárido es almidón degradado, que se usa en el proceso de  
20 polimerización. Se obtiene almidón degradado sometiendo el almidón a degradación oxidante, térmica, ácida, hidrolítica o enzimática, prefiriéndose la degradación oxidante. Como agentes oxidantes, se pueden usar hipoclorito, peroxodisulfato, peróxido de hidrógeno o sus mezclas. El almidón degradado tiene típicamente un peso molecular medio (Mn) de 500-10.000, que se puede determinar mediante métodos conocidos de cromatografía de gel. La viscosidad intrínseca es típicamente 0,05 a 0,12 dl/g, determinada, por ejemplo, mediante métodos viscosimétricos  
25 conocidos, descritos, por ejemplo, en "Methods in Carbohydrate Chemistry", volumen IV, Academic Press Nueva York y Frankfurt, 1964, página 127.

Además, son convenientes almidones en los que se han combinado ambas etapas de modificación, esto es, que han sido degradados y modificados adicionalmente.

El ajuste de la viscosidad se puede realizar seleccionando un polisacárido, que es almidón o dextrina. De acuerdo  
30 con una realización preferida de la invención, el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido se realiza seleccionando un polisacárido, que es un derivado aniónico de almidón, preferiblemente un derivado aniónico de almidón de patata, que tiene una viscosidad menor que 10 mPa.s, preferiblemente menor que 8 mPa.s, con un contenido de sólidos de 15%, medida a 80°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, así es posible controlar la distribución del tamaño  
35 de las partículas durante la preparación de la solución acuosa del polímero ajustando la viscosidad de la solución del polisacárido, como la solución de almidón, antes de la polimerización, esto es, antes de la adición de los monómeros a la solución del polisacárido. El ajuste de la viscosidad se puede realizar optimizando y ajustando, como se ha descrito antes, por lo menos uno o varios o todos los siguientes parámetros: pH de la solución del polisacárido, contenido de sólidos secos del polisacárido y/o tipo de polisacárido. Combinando estos parámetros es posible  
40 sólo obtener una dispersión del polímero con una distribución muy estrecha del tamaño de las partículas, sino también una dispersión del polímero con partículas muy pequeñas. La dispersión típica del polímero obtenida por el presente método tiene un valor de D50 menor que 70 nm, preferiblemente menor que 65 nm, más preferiblemente menor que 60 nm y/o un valor de D99 menor que 160 nm, preferiblemente menor que 150 nm, más preferiblemente menor que 130 nm, a veces incluso menor que 120 nm.

La dispersión típica del polímero obtenida por el método tiene un valor de D50 en el intervalo de 45-70 nm,  
45 preferiblemente de 45-60 nm, más preferiblemente de 45-55 nm, a veces incluso de 45-50 nm. La dispersión típica del polímero obtenida por el método tiene un valor de D99 en el intervalo de 110-140 nm, más preferiblemente de 115-135 nm. Todos los tamaños de las partículas se miden usando un instrumento Zetasizer Nano ZS, Malvern. Los valores de D50 y D99 se refieren a los respectivos valores para los percentiles 50° y 99° de una distribución  
50 volumétrica.

La polimerización se realiza mediante adición de los monómeros, que se describe más detalladamente más  
adelante, en forma individual o mezclados, y de los iniciadores de radicales libres convenientes para iniciar la polimerización en la solución acuosa de almidón. El proceso de polimerización se realiza típicamente en ausencia de  
oxígeno, preferiblemente en atmósfera de un gas inerte, por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno.

En caso de usar una solución de almidón, ésta se puede calentar a un valor por encima de la temperatura de  
55 glutenización antes del inicio de la polimerización. Típicamente las etapas del proceso de polimerización se realizan a una temperatura dentro del intervalo de 30-100°C, preferiblemente entre 70 y 95°C. La temperatura puede ser mayor que 100°C en caso de emplear un reactor a presión bajo una presión superior a la atmosférica. La polimerización se puede realizar mediante un proceso continuo o mediante un proceso discontinuo. También es

5 posible un proceso continuo de polimerización en una serie de tanques agitados o en un tubo de circulación. En un proceso continuo, que es el preferido, los monómeros y el iniciador de radicales libres se dosifican uniformemente en la solución de almidón en un reactor agitado. Durante todo el proceso de preparación y polimerización, se mezcla intensamente con ayuda de unidades convenientes de agitación o mezclado para distribuir homogéneamente los componentes añadidos lo más rápidamente posible.

10 Los iniciadores usados para la polimerización son iniciadores convencionales de radicales libres, preferiblemente compuestos peroxo o azo. Ejemplos de estos compuestos son peróxido de hidrógeno, peroxidisulfato sódico, potásico o amónico, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de benzoílo, azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). Preferiblemente los iniciadores son solubles en agua, esto es, tienen una solubilidad en agua mayor que 1% en peso a 23°C. Son ventajosos el peróxido de hidrógeno, peroxidisulfato potásico y peroxidisulfato amónico.

15 Los iniciadores de radicales libres antes descritos también se pueden usar en presencia de agentes reductores convencionales, formando así un denominado sistema iniciador redox, conveniente para ser usado como iniciador. Ejemplos de agentes reductores convencionales son, por ejemplo, sulfito sódico, bisulfito sódico, pirosulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, ditionito sódico, formaldehído-sulfoxilato sódico, ácido ascórbico y la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico.

20 Los iniciadores de radicales libres, especialmente el peróxido de hidrógeno, también se pueden combinar con sales de metales pesados, como sales de cerio (IV), manganeso o hierro (II), para dar un sistema redox conveniente para ser usado como sistema iniciador soluble en agua que proporciona un gran rendimiento de formación de injertos. De acuerdo con una realización de la invención, se prefiere particularmente el uso de un sistema redox soluble en agua formado por una combinación de peróxido de hierro y una sal de hierro (II) como sistema redox soluble en agua, que enlaza injertos. En la presente memoria se entiende que la formación de injertos es la proporción del polímero que está acoplado químicamente al polisacárido, como almidón, después de la finalización de la polimerización.

25 La polimerización se puede realizar de modo que la sal de un metal pesado del sistema redox, por ejemplo, la sal de hierro (II), se añade a la solución del polisacárido, como una solución de almidón, antes de la polimerización, mientras se añade peróxido de hidrógeno simultáneamente, pero por separado de los monómeros. De acuerdo con una realización de la invención, la sal de hierro (II) usualmente se usa a una concentración de 3-200 mg de ion hierro (II)/litro, preferiblemente de 5-45 mg de ion hierro (II)/litro, más preferiblemente de 8-18 mg de ion hierro (II)/litro, referido a la dispersión total. Preferiblemente la cantidad de ion hierro (II) es la menor posible para evitar problemas de coloración en la dispersión final y en el papel preparado. Se añade peróxido de hidrógeno, calculado como 100%, a concentraciones de 0,2 a 2,0% en peso, basado en monómeros.

30 Esta cantidad es adicional a la cantidad de peróxido de hidrógeno que se usa opcionalmente para la degradación del polisacárido, como almidón.

35 Para la polimerización también son convenientes sistemas ternarios del iniciador, que consisten en iniciador de radicales libres, agente reductor y sal de un metal pesado. Preferiblemente el agente reductor se introduce inicialmente junto con la sal de hierro (II) antes de la polimerización.

40 Después de terminar la adición de los monómeros y el iniciador, usualmente se deja que la mezcla de reacción continúe durante algún tiempo para completar la polimerización. Los tiempos de reacción son típicamente entre 0,5 y 10 horas, preferiblemente entre 0,75 y 4 horas. Después de este tiempo posterior de reacción, se puede añadir de nuevo una cierta cantidad de iniciador para polimerizar lo más sustancialmente posible los monómeros residuales todavía presentes en la mezcla de reacción.

45 Después de la polimerización se puede ajustar el pH de la dispersión resultante de polímero añadiendo bases convenientes, como hidróxidos de metales alcalinos y acetatos de metales alcalinos, preferiblemente solución de hidróxido sódico, solución de hidróxido potásico o amoníaco. Así se establece preferiblemente un valor del pH en el intervalo de 4-7. Además, también se pueden añadir sustancias tampón para estabilizar el pH durante el tiempo de almacenaje.

50 En la polimerización se pueden usar emulsionantes aniónicos o no iónicos de peso molecular bajo, como alcanosulfonato sódico, dodecilsulfato sódico, dodecibencenosulfonato sódico, ésteres sulfosuccínicos, éteres de alcohol graso y poliglicol, éteres de alquilaril y poliglicol, etc., para mejorar el efecto dispersante, pero la polimerización se realiza, por lo tanto, en ausencia de emulsionantes. Así, la polimerización se realiza ventajosamente sin emulsionantes.

El peso molecular del polímero de injertos obtenido se puede ajustar aún más mediante el uso concomitante de agentes de transferencia de cadenas o reguladores, como n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, n-butilmercaptano, terc-butilmercaptano, etc.

55 Monómeros convenientes de estireno del grupo (b) son estireno y estirenos sustituidos, como  $\alpha$ -metilestireno o viniltolueno o sus mezclas.

- 5 Monómeros convenientes de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub> del grupo (c) son acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub>, metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o sus mezclas, por ejemplo, acrilato de n-butilo, isobutilo, terc-butilo o 2-butilo y los correspondientes metacrilatos de butilo; acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo o metacrilato de propilo. De acuerdo con una realización preferida de la invención, el componente de monómeros (c) es una mezcla de por lo menos dos acrilatos de butilo isómeros. Más preferiblemente, el componente de monómeros (c) es una mezcla de acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo o una mezcla de acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo. En mezclas de dos monómeros, la proporción de la mezcla puede ser 10:90 a 90:10.
- 10 Otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados, convenientes del grupo (d) son acrilato de etilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes que tienen más de cuatro átomos de carbono y comonómeros de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, acetato de vinilo o comonómeros aniónicos, como ácido acrílico, ácido metacrílico, y ácido estirenosulfónico. Los preferidos son ácido acrílico y ácido estirenosulfónico.
- 15 El porcentaje en peso de todos los componentes (a) a (d) se refiere al contenido total de sólidos de la dispersión, esto es, a la suma de las cantidades en peso de los componentes (a) a (d).
- La concentración, esto es, el contenido de sólidos secos de la dispersión obtenida del polímero, es típicamente mayor que 30% en peso, más típicamente mayor que 35% en peso, preferiblemente 35-50% en peso, más preferiblemente 35-45% en peso, referido al peso de la dispersión total. En una realización, la concentración de la dispersión del polímero puede ser incluso mayor que 50% en peso.
- 20 De acuerdo con una realización de la invención, la viscosidad de la dispersión del polímero a un contenido de 37% de sólidos es típicamente menor que 50 mPa.s, más típicamente menor que 25 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm. Preferiblemente, la viscosidad de la dispersión del polímero a un contenido de 37% de sólidos es 15-45 mPa.s, más preferiblemente 15-25 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm.
- 25 Para incrementar la vida útil de las soluciones resultantes de polímero, se puede añadir un biocida, por ejemplo, al final del proceso de preparación, para conseguir una protección eficaz contra al ataque de hongos y bacterias. Para este fin, se añaden preferiblemente biocidas basados en isotiazolinonas o benzoisotiazolinonas o biocidas donantes de formaldehído. También es posible enlazar, después de la polimerización, mediante agentes complejantes convenientes, iones de los metales pesados usados en el sistema redox, como ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido dietilenotriaminopentaacético, poli(ácido aspártico), ácido iminodisuccínico, ácido cítrico o sus sales. Los agentes complejantes se pueden usar a concentraciones de 1-10 moles, preferiblemente de 1,1-5 moles, por mol de ion de metal pesado.
- 30 De acuerdo con una realización, la dispersión acuosa del polímero se puede usar en composiciones de encolado en superficie, opcionalmente junto con 5-20% en peso de almidón y pigmentos y/o blanqueantes ópticos opcionales.
- 35 De acuerdo con otra realización, la dispersión acuosa del polímero se puede usar como agente de resistencia en seco. Se puede aplicar a la suspensión de pasta antes de la formación de la hoja continua o se puede aplicar sobre la superficie de la hoja continua de papel formada. De acuerdo con otra realización, la dispersión acuosa del polímero se puede usar como aditivo de resistencia en la parte húmeda de la máquina de papel.
- En los siguientes párrafos numerados se describen algunas realizaciones:
- 40 1. Una dispersión acuosa del polímero obtenida mediante copolimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de
- (a) 10 a 40% en peso de un polisacárido que contiene un grupo hidroxilo libre, como almidón, comprendiendo los monómeros
  - (b) 30 a 60% en peso de por lo menos un estireno sustituido opcionalmente
- 45 - (c) 60 a 30% en peso de por lo menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y
- (d) 0 a 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados,
- y usando
- (e) un sistema redox soluble en agua, que enlaza injertos, como iniciador de radicales libres para la copolimerización por radicales libres de la emulsión,
- 50 en la que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%, y
- en la que el valor de D<sub>99</sub> es menor que 160 nm para las partículas del polímero presentes en la dispersión del polímero.

2. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con el párrafo 1, en la que el contenido de sólidos secos de la dispersión es mayor que 30% en peso, más típicamente mayor que 35% en peso, referido al peso de la dispersión total.
- 5 3. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con los párrafos 1 o 2, en la que la dispersión del polímero tiene un valor de D50 menor que 70 nm, preferiblemente menor que 65 nm, más preferiblemente menor que 60 nm, y un valor de D99 menor que 160 nm, preferiblemente menor que 150 nm, más preferiblemente menor que 130 nm.
4. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con el párrafo 3, en la que el valor de D50 está en el intervalo de 45-70 nm, preferiblemente de 45-60 nm, más preferiblemente de 45-55 nm.
- 10 5. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con los párrafos 3 o 4, en la que el valor de D99 está en el intervalo de 100-160 nm, preferiblemente de 110-140 nm, más preferiblemente de 115-135nm.
6. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-5 precedentes, en la que el polisacárido es almidón natural modificado o no modificado, preferiblemente almidón de patata.
7. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con el párrafo 6, en la que el almidón tiene un contenido de amilopectina mayor que 80%, preferiblemente mayor que 95%,
- 15 8. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-7 precedentes, en la que el polisacárido es un derivado aniónico de almidón, preferiblemente un derivado aniónico de almidón de patata, que tiene una viscosidad menor que 10 mPa.s, preferiblemente menor que 8 mPa.s, a un contenido de sólidos de 15%, medida a 80°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm.
- 20 9. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-8 precedentes, en la que el sistema redox soluble en agua, que enlaza injertos, es una combinación de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro (II).
10. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con el párrafo 9, en la que la concentración de la sal de hierro (II) es 3-200 mg de ion hierro (II)/litro, preferiblemente 5-45 mg de ion hierro (II)/litro, más preferiblemente 8-18 mg de ion hierro (II)/litro, basado en la dispersión total.
- 25 11. Dispersión acuosa del polímero de acuerdo con el párrafo 10, en la que el polisacárido que contiene un grupo hidroxilo libre se selecciona del grupo que consiste en amilosa, amilopectina, carragenina, celulosa, quitosano, quitina, dextrinas, goma de guar y otros galactomananos, goma arábica, componentes de hemicelulosas, y pululano, preferiblemente del grupo que consiste en amilosa, amilopectina y galactomananos.
12. Uso de la dispersión acuosa del polímero de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-11, para la preparación de composiciones usadas en la fabricación de papel, cartón o productos similares.

### 30 **Sección experimental**

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran algunas realizaciones de la presente invención

#### Ejemplo de referencia 1

35 En un matraz de 2 litros y tres bocas que tiene un condensador de reflujo se dispersan, agitando, 84,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® A4692) en 463 g de agua desmineralizada. El almidón se disuelve calentando a 95°C y se añaden sucesivamente 5,1 g de una solución acuosa de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O de 1% de concentración y 3,5 g de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración. Después de 15 minutos, la degradación del almidón es completa. El pH en este punto es 4,1, ajustado con ácido sulfúrico, y la viscosidad es 24,1 mPa.s. Se inicia después a 95°C la alimentación por separado de los monómeros y el iniciador en el transcurso de 90 minutos.

Solución 1: 124,6 g de estireno, 62,3 g de acrilato de n-butilo y 62,3 g de acrilato de terc-butilo

40 Solución 2: 6,3 g de peróxido de hidrógeno (de 35% de concentración) y 42,2 g de agua

Quince minutos después del final de la dosificación y después de enfriar el reactor a 60°C, se añaden 0,7 g de hidroperóxido de terc-butilo para la activación posterior y se continúa agitando durante 60 minutos más.

Después, se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra con un filtro de jeringa de 1,2 µm y se ajusta el pH a 6,5 con solución de hidróxido sódico (de 10% de concentración).

45 Se obtiene una dispersión de partículas finas de polímero que tiene un contenido de 36,6% de sólidos, con la viscosidad y contenido de partículas relacionados en la tabla 1.

#### Ejemplo 2

En un matraz de 1 litro y tres bocas que tiene un condensador de reflujo se dispersan, agitando, 56,9 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® A4692) en 593 g de agua desmineralizada. El almidón se disuelve

## ES 2 610 569 T3

calentando a 95°C y se añaden sucesivamente 3,5 g de una solución acuosa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de 1% de concentración y 2,4 g de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración. Después de 15 minutos, la degradación del almidón es completa. El pH en este punto es 2,5, ajustado con ácido sulfúrico, y la viscosidad es 5,1 mPa.s. Se inicia después a 95°C la alimentación por separado de los monómeros y el iniciador en el transcurso de 180 minutos.

5 Solución 1: 84,3 g de estireno, 42,1 g de acrilato de n-butilo y 42,1 g de acrilato de terc-butilo

Solución 2: 4,2 g de peróxido de hidrógeno (de 35% de concentración) y 28,5 g de agua

Quince minutos después del final de la dosificación y después de enfriar el reactor a 60°C, se añaden 0,5 g de hidroperóxido de terc-butilo para la activación posterior y se continúa agitando durante 60 minutos más.

10 Después, se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra con un filtro de jeringa de 1,2  $\mu\text{m}$  y se ajusta el pH a 6,5 con solución de hidróxido sódico (de 10% de concentración).

Se obtiene una dispersión de partículas finas de polímero que tiene un contenido de 24,6% de sólidos, con la viscosidad y contenido de partículas relacionados en la tabla 1.

### Ejemplo 3

15 En un matraz de 1 litro y tres bocas que tiene un condensador de reflujo se dispersan, agitando, 84,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl<sup>®</sup> A4692) en 463 g de agua desmineralizada. El almidón se disuelve calentando a 95°C y se añaden sucesivamente 5,1 g de una solución acuosa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de 1% de concentración y 3,5 g de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración. Después de 15 minutos, la degradación del almidón es completa. El pH en este punto es 2,2, ajustado con ácido sulfúrico, y la viscosidad es 8,1 mPa.s. Se inicia después a 95°C la alimentación por separado de los monómeros y el iniciador en el transcurso de 180 minutos.

20 Solución 1: 124,6 g de estireno, 62,3 g de acrilato de n-butilo y 62,3 g de acrilato de terc-butilo

Solución 2: 6,3 g de peróxido de hidrógeno (de 35% de concentración) y 42,2 g de agua

Quince minutos después del final de la dosificación y después de enfriar el reactor a 60°C, se añaden 0,7 g de hidroperóxido de terc-butilo para la activación posterior y se continúa agitando durante 60 minutos más.

25 Después, se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra con un filtro de jeringa de 1,2  $\mu\text{m}$  y se ajusta el pH a 6,5 con solución de hidróxido sódico (de 10% de concentración).

Se obtiene una dispersión de partículas finas de polímero que tiene un contenido de 36,3% de sólidos, con la viscosidad y contenido de partículas relacionados en la tabla 1.

### Ejemplo 4

30 En un matraz de 1 litro y tres bocas que tiene un condensador de reflujo se dispersan, agitando, 84,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl<sup>®</sup> A4692) en 463 g de agua desmineralizada. El almidón se disuelve calentando a 95°C y se añaden sucesivamente 5,1 g de una solución acuosa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de 1% de concentración y 3,5 g de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración. Después de 15 minutos, la degradación del almidón es completa. El pH en este punto es 1,9, ajustado con ácido sulfúrico, y la viscosidad es 6,6 mPa.s. Se inicia después a 95°C la alimentación por separado de los monómeros y el iniciador en el transcurso de 180 minutos.

35 Solución 1: 124,6 g de estireno, 62,3 g de acrilato de n-butilo y 62,3 g de acrilato de terc-butilo

Solución 2: 6,3 g de peróxido de hidrógeno (de 35% de concentración) y 42,2 g de agua

Quince minutos después del final de la dosificación y después de enfriar el reactor a 60°C, se añaden 0,7 g de hidroperóxido de terc-butilo para la activación posterior y se continúa agitando durante 60 minutos más.

40 Después, se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra con un filtro de jeringa de 1,2  $\mu\text{m}$  y se ajusta el pH a 6,5 con solución de hidróxido sódico (de 10% de concentración).

Se obtiene una dispersión de partículas finas de polímero que tiene un contenido de 35,6% de sólidos, con la viscosidad y contenido de partículas relacionados en la tabla 1.

### Ejemplo 5

45 En un matraz de 1 litro y tres bocas que tiene un condensador de reflujo se dispersan, agitando, 84,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl<sup>®</sup> LV) en 463 g de agua desmineralizada. El almidón se disuelve calentando a 95°C y se añaden sucesivamente 5,1 g de una solución acuosa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de 1% de concentración y 3,5 g de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración. Después de 15 minutos, la degradación del almidón es completa. El pH en este punto es 2,5, ajustado con ácido sulfúrico, y la viscosidad es 7,8 mPa.s. Se inicia después a 95°C la alimentación por separado de los monómeros y el iniciador en el transcurso de 180 minutos.



## ES 2 610 569 T3

Solución 1: 124,6 g de estireno, 62,3 g de acrilato de n-butilo y 62,3 g de acrilato de terc-butilo

Solución 2: 6,3 g de peróxido de hidrógeno (de 35% de concentración) y 42,2 g de agua

Quince minutos después del final de la dosificación y después de enfriar el reactor a 60°C, se añaden 0,7 g de hidroperóxido de terc-butilo para la activación posterior y se continúa agitando durante 60 minutos más.

- 5 Después, se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra con un filtro de jeringa de 1,2 µm y se ajusta el pH a 6,5 con solución de hidróxido sódico (de 10% de concentración).

Se obtiene una dispersión de partículas finas de polímero que tiene un contenido de 36,4% de sólidos, con la viscosidad y contenido de partículas relacionados en la tabla 1.

### Ejemplo 6

- 10 En un matraz de 1 litro y tres bocas que tiene un condensador de reflujo se dispersan, agitando, 84,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl® LV) en 463 g de agua desmineralizada. El almidón se disuelve calentando a 95°C y se añaden sucesivamente 5,1 g de una solución acuosa de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O de 1% de concentración y 3,5 g de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración. Después de 15 minutos, la degradación del almidón es completa. El pH en este punto es 2,0, ajustado con ácido sulfúrico, y la viscosidad es 6,8 mPa.s.
- 15 Se inicia después a 95°C la alimentación por separado de los monómeros y el iniciador en el transcurso de 180 minutos.

Solución 1: 124,6 g de estireno, 62,3 g de acrilato de n-butilo y 62,3 g de acrilato de terc-butilo

Solución 2: 6,3 g de peróxido de hidrógeno (de 35% de concentración) y 42,2 g de agua

Quince minutos después del final de la dosificación y después de enfriar el reactor a 60°C, se añaden 0,7 g de hidroperóxido de terc-butilo para la activación posterior y se continúa agitando durante 60 minutos más.

- 20 Después, se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra con un filtro de jeringa de 1,2 µm y se ajusta el pH a 6,5 con solución de hidróxido sódico (de 10% de concentración).

Se obtiene una dispersión de partículas finas de polímero que tiene un contenido de 36,1% de sólidos, con la viscosidad y contenido de partículas relacionados en la tabla 1.

### Ejemplo 7

- 25 En un matraz de 2 litros y tres bocas que tiene un condensador de reflujo se dispersan, agitando, 84,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Avedex W80) en 463 g de agua desmineralizada. El almidón se disuelve calentando a 95°C y se añaden sucesivamente 5,1 g de una solución acuosa de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O de 1% de concentración y 3,5 g de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración. Después de 15 minutos, la degradación del almidón es completa. El pH en este punto es 2,2 y la viscosidad 5,0 mPa.s.
- 30 Se inicia después a 95°C la alimentación por separado de los monómeros y el iniciador en el transcurso de 90 minutos.

Solución 1: 124,6 g de estireno, 62,3 g de acrilato de n-butilo y 62,3 g de acrilato de terc-butilo

Solución 2: 6,3 g de peróxido de hidrógeno (de 35% de concentración) y 42,2 g de agua

Quince minutos después del final de la dosificación y después de enfriar el reactor a 60°C, se añaden 0,7 g de hidroperóxido de terc-butilo para la activación posterior y se continúa agitando durante 60 minutos más.

- 35 Después, se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra con un filtro de jeringa de 1,2 µm y se ajusta el pH a 6,5 con solución de hidróxido sódico (de 10% de concentración).

Se obtiene una dispersión de partículas finas de polímero que tiene un contenido de 36,7% de sólidos, con la viscosidad y contenido de partículas relacionados en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados de los ejemplos 1 a 6

	Ej. 1 (de referencia)	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Sólidos (%)	36,6	24,6	36,3	35,6	36,4	36,1	36,7
D50 (nm)	58	52	58	64	65	66	54
D90 (nm)	108	82	92	93	102	100	85
D99 (nm)	195	119	137	129	147	138	122
Viscosidad (mPa.s)	46,9	6,2	19,6	11,4	22,4	15,3	5,9
D50 = tamaño de las partículas, 50% de las partículas menores que el valor dado D90 = tamaño de las partículas, 90% de las partículas menores que el valor dado D99 = tamaño de las partículas, 99% de las partículas menores que el valor dado							

5 En todos los ejemplos antes mencionados el tamaño de las partículas se mide con un instrumento Zetasizer Nano ZS, Malvern. Los valores de D50, D90 y D99 se refieren a los respectivos valores de los percentiles 50°, 90° y 99° de una distribución volumétrica.

En todos los ejemplos antes mencionados el valor de la viscosidad se mide con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm.

En la tabla 1 se puede ver que la distribución del tamaño de las partículas es claramente más estrecha cuando la dispersión del polímero se prepara de acuerdo con la presente invención.

10 Aunque la invención se ha descrito con referencia a lo que actualmente parecen ser las realizaciones más prácticas y preferidas, se debe apreciar que la invención no está limitada a las realizaciones antes descritas sino que se pretende que la invención cubra también diferentes modificaciones y soluciones técnicas equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar la distribución del tamaño de las partículas de un polímero formadas durante la preparación de una dispersión acuosa del polímero, que comprende
- 5 – obtener una solución acuosa de un polisacárido, que comprende
- (a) 10 a 40% en peso de un polisacárido que contiene un grupo hidroxilo libre, como almidón,
- polimerizar la solución del polisacárido en presencia de un sistema redox soluble en agua, que enlaza injertos,
- (b) 30 a 60% en peso de por lo menos un estireno sustituido opcionalmente
- (c) 60 a 30% en peso de por lo menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>,
- 10 (d) 0 a 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, etilénicamente insaturados,
- en el que la suma de (a) + (b) + (c) + (d) es 100%, y
- caracterizado por**
- controlar la distribución del tamaño de las partículas formadas del polímero ajustando la viscosidad de la solución del polisacárido antes de la polimerización a un nivel menor que 15 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro
- 15 Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm, por lo que la dispersión obtenida del polímero tiene un valor de D50 menor que 70 nm y un valor de D99 menor que 160 nm para partículas del polímero en la dispersión del polímero, midiéndose el tamaño de las partículas usando un Zetasizer Nano ZS, Malvern, y refiriéndose los valores de D50 y D99 a los respectivos valores para los percentiles 50° y 99° de una distribución volumétrica.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** ajustar la viscosidad de la solución del polisacárido antes de la polimerización a un nivel menor que 10 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con
- 20 husillo 18, 60 rpm.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por** ajustar la viscosidad de la solución del polisacárido antes de la polimerización en un intervalo de 6-10 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con
- husillo 18, 60 rpm.
- 25 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado por** realizar el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido ajustando, antes de la polimerización, por lo menos uno de los siguientes parámetros de la solución del polisacárido: pH de la solución del polisacárido, contenido de sólidos secos de la solución del polisacárido y/o tipo del polisacárido.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por** realizar el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido ajustando antes de la polimerización el pH de la solución del polisacárido a un valor menor que 2,5.
- 30 6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por** ajustar el pH de la solución del polisacárido en un intervalo de 1,3-2,4.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-6, **caracterizado por** realizar el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido ajustando antes de la polimerización el contenido de sólidos secos de la
- 35 solución del polisacárido a menos de 35% en peso.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por** ajustar el contenido de sólidos secos de la solución del polisacárido en un intervalo de 15-30% en peso.
9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-8, **caracterizado por** realizar el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido seleccionando el polisacárido, que es almidón o dextrina.
- 40 10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por** realizar el ajuste de la viscosidad de la solución del polisacárido seleccionando el polisacárido, que es un derivado aniónico de almidón, preferiblemente un derivado aniónico de almidón de patata, que tiene una viscosidad menor que 10 mPa.s, a 15% de contenido de sólidos, medida a 80°C con un viscosímetro Brookfield LVDV con husillo 18, 60 rpm.
- 45 11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 precedentes, **caracterizado por** usar una combinación de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro (II) como sistema redox soluble en agua, que enlaza injertos.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por** usar la sal de hierro (II) a una concentración de 5-45 mg de ion hierro (II)/litro, basada en la dispersión total.

13. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la dispersión del polímero tiene un valor de D50 menor que 65 nm y un valor de D99 menor que 150 nm.
14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el valor de D50 está en el intervalo de 45-60 nm.
- 5 15. Método de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, **caracterizado porque** el valor de D99 está en el intervalo de 110-140 nm.