

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 540**

51 Int. Cl.:

C08F 2/28 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2011 PCT/EP2011/070655**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12069460**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2011 E 11791246 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2643360**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos, proceso para su preparación, su uso, coloides protectores catiónicos o anfotéricos y su preparación**

30 Prioridad:

25.11.2010 US 417245 P
25.11.2010 EP 10192551

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SONG, ANJA;
KERN, HOLGER;
WILLIAMS-HARRY, MICHELE, N.;
ARNOLD, PETRA y
MILAZZO, SIMONE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 656 540 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 acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos, proceso para su preparación, su uso, coloides protectores catiónicos o anfotéricos y su preparación.

5 La invención se refiere a dispersiones acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos que se pueden obtener por una polimerización en emulsión acuosa empleando unos nuevos coloides protectores catiónicos o anfotéricos. También se reivindica un proceso para la preparación de dichas dispersiones acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos. Las dispersiones de polímeros que se preparan de esa manera se pueden utilizar como agentes de encolado para papel, cartón y cartulina. La invención también se refiere a los nuevos coloides protectores catiónicos o anfotéricos mencionados anteriormente y a su preparación.

10 En DE 24 52 585 A1 se han descrito unas dispersiones acuosas copoliméricas que se pueden obtener por una polimerización en dos pasos en fase acuosa. Para esto, primero se polimeriza un copolímero en fase acuosa a partir de un monómero que contiene grupos ácidos y un monómero con insaturación etilénica con un grupo amino terciario o cuaternario o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, y luego se continúa copolimerizando con estireno y/o acrilonitrilo y, si corresponde, un éster (met)acrílico, y si corresponde se agregan unos monómeros con insaturaciones olefínicas adicionales y se polimerizan. Las dispersiones de polímeros que se producen de esta
15 manera se utilizan como agentes de encolado para papel.

20 WO 08/071690 A1 describe una dispersión de partículas finas de un polímero catiónico adicional, que se utiliza como agente de encolado para papel, cartón y cartulina. El proceso en dos pasos produce primero un prepolímero a partir de éster (met)acrílico, opcionalmente estireno y/o (met)acrilonitrilo, y ácido carboxílico o anhídrido carboxílico con insaturación etilénica, y opcionalmente un monómero con insaturación etilénica diferente de los otros monómeros. Luego, una solución acuosa del prepolímero se convierte por polimerización en emulsión con (met)acrilonitrilo, un éster C₁- a C₄-alquílico de ácido (met)acrílico, un éster C₆- a C₁₄-alquílico de ácido (met)acrílico y opcionalmente otros monómeros.

25 WO 2010/139683, sin publicar a la fecha de presentación, describe dispersiones acuosas de polímeros catiónicos finamente divididos que se pueden obtener por una polimerización en dos etapas. Esto incluye preparar un prepolímero catiónico dispersante en una primera etapa de polimerización y luego de eso, llevar a cabo una polimerización en emulsión en una solución acuosa de dicho prepolímero en presencia de monómero con insaturaciones etilénicas. Las dispersiones de polímeros que se utilizan como agentes de encolado para papel, cartón y cartulina y muestran una mayor eficiencia en comparación con las dispersiones de polímeros conocidas. Sin embargo, este producto requiere preparar el prepolímero catiónico dispersante *in situ* inmediatamente antes de llevar a cabo la polimerización en emulsión.
30

Es conocido el recurso de proveer dispersiones de resinas oligoméricas sólidas. A veces, dichas resinas oligoméricas se denominan oligómeros de grado sólido (SGO). A continuación se citan invenciones de procesos típicos para preparar oligómeros de grado sólido.

35 La patente de los EE.UU. 4.414.370 divulga un proceso de polimerización continua en masa de monómeros vinílicos por iniciación térmica con masas molares hasta 1000-6000 g/mol. El proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 235 y 310°C y durante tiempos de entre por lo menos 2 minutos y 45 minutos en un reactor continuo que contiene una masa fundida de resina que es una mezcla de monómero que contiene grupos vinilo sin reaccionar y el polímero que se obtiene como resultado. Como el monómero se utiliza mezcla de por lo menos un monómero aromático-monoalquileo y por lo menos un monómero que contiene grupos acrilato, donde el foco se centra en el estireno o en una mezcla de estireno y alfa-metilestireno así como ácido acrílico de entre 1:2 y 2:1. La mezcla de monómeros que contienen grupos vinilo también contiene 1-20% de un solvente tal como el dietilenglicol monoetil éter. El proceso de polimerización se lleva a cabo en un reactor continuo con tanque agitado. Este proceso produce polímeros con un peso molecular relativamente uniforme.
40

45 La Patente de los EE.UU. 4.529.787 describe un proceso para la polimerización continua en masa de monómeros vinílicos para formar polímeros de bajo peso molecular con una estrecha distribución de masas molares, alto contenido de sólidos y también un bajo contenido de cromóforos. La polimerización se lleva a cabo de manera continua en presencia de iniciadores presentes en una proporción de entre 0,0005:1 y 0,04:1 con relación a los monómeros, en un solvente de alto punto de ebullición. Los monómeros que se utilizan son por lo menos un monómero aromático monoalquénico y por lo menos un monómero que contiene grupos acrilato. Se otorga preferencia a una mezcla de monómeros que consiste en 37 partes de estireno, 38 partes de acrilato de 2-etilhexilo y 25 partes de hidroximetacrilato.
50

55 La Patente de los EE.UU. 4.546.160 describe el proceso para polimerización continua en masa de monómeros vinílicos para formar polímeros de bajo peso molecular (Mn = 1000-25.000 g/mol) con una estrecha distribución de masas molares dentro del rango entre 1,5 y 3. La polimerización se lleva a cabo de manera continua en presencia

- de iniciadores presentes en una proporción de entre 0,0005:1 y 0,06:1 con relación a los monómeros, en un solvente, usando tiempos de residencia de entre 1 y 30 minutos, a temperaturas de reacción de entre 180 y 270°C. La cantidad de solvente que se utiliza es entre 0 y 25% en base al peso de los monómeros que contienen grupos acrilato. El monómero que se utiliza es una mezcla que consiste en monómeros funcionales que contienen grupos acrilato, algunos de cuyos ejemplos son acrilato de hidroxialquilo o metacrilato de hidroxialquilo, y monómeros no funcionalizados que contienen grupos acrilato, por ejemplo ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico. Se otorga preferencia a una mezcla de monómeros que consiste en 37 partes de estireno, 38 partes de acrilato de 2-etilhexilo y 25 partes de hidroximetacrilato.
- La Patente de los EE.UU. 6.346.590 describe una polimerización a alta temperatura y subsiguiente proceso de condensación para modificar un producto polimérico, que se lleva a cabo en uno o dos reactores continuos. Los monómeros que se utilizan tienen por lo menos un grupo polimerizable y por lo menos uno funcionalizable y se polimerizan usando un determinado perfil de temperatura. Los grupos funcionales preferidos para la condensación son grupos carboxilo, éster, anhídrido, epoxi, amina, cetona, aldehído o isocianato.
- La Patente de los EE.UU. 6.552.144 B1 describe un proceso continuo a alta temperatura para preparar polímeros libres de gel a temperaturas de entre 190 y 270°C. El proceso comprende bombear de manera continua al interior del reactor por lo menos un monómero de manera tal que el reactor se llene al 100% de su volumen útil. El reactor se mantiene a una temperatura en particular durante un determinado período de tiempo para realizar la conversión del monómero en un polímero, de manera tal que el polímero que se forma esté libre de partículas de gel. Los monómeros que se utilizan son preferiblemente acrilatos que contienen grupos OH y también metacrilatos, y los mismos preferiblemente están copolimerizados con metacrilato de glicidilo (GMA).
- La Patente de los EE.UU. 6.605.681 B1 describe un proceso continuo a alta temperatura para preparar un polímero que contiene grupos epoxi mediante polimerización por radicales libres. El proceso comprende bombear al interior del reactor por lo menos un monómero de acrilato que contiene grupos epoxi y también por lo menos un monómero no funcional adicional apropiado para la polimerización continua por radicales libres. Opcionalmente se puede agregar un iniciador de polimerización por radicales libres. El reactor se mantiene a una temperatura en particular durante un determinado período de tiempo para realizar la conversión del monómero en un polímero de manera tal que el polímero que se forma esté libre de partículas de gel. Los polímeros que se forman se pueden utilizar como parte constituyente de un recubrimiento transparente con un bajo valor Delta b en condiciones estándar.
- WO 2005/003185 describe un proceso a alta temperatura y alta presión para producir oligómeros. El proceso comprende transferir a uno o más reactores híbridos mezclas para reactores híbridos que consisten en uno o más monómeros para el reactor híbrido y uno o más iniciadores para el reactor híbrido. De manera similar, en este proceso los productos del reactor híbrido se pueden transferir a uno o más reactores de polimerización en masa para que se pueda completar polimerización en el mismo, a temperaturas y presiones que permitan una polimerización en masa eficaz. El proceso permite controlar la polidispersidad y la masa molar del polímero que se forma. Entonces, los polímeros que se producen de esa manera se pueden utilizar para hacer aglutinantes en sistemas de recubrimiento para aplicaciones realizadas por el OEM y restauración de automóviles con unas particulares propiedades del recubrimiento.
- WO09007232 describe la producción de un sistema de recubrimiento acuoso que consiste en un oligómero catiónico que contiene grupos vinilo y que se utiliza como recubrimiento para sustratos de madera en interiores y en exteriores. El oligómero catiónico que contiene grupos vinilo se puede preparar no solo por polimerización en solución sino también mediante una polimerización en masa por reacción de 2-50% en peso de monómeros vinílicos con 20-98% en peso de metacrilatos de C₁-C₁₈ alquilo. Los posibles monómeros vinílicos se pueden subdividir en tres grupos: monómeros no iónicos con grupos funcionales que contienen aminas, monómeros con grupos amonio cuaternario permanentes, monómeros con grupos amina neutralizados, y también mezclas de los mismos. También se puede llevar a cabo una polimerización en emulsión en presencia del oligómero catiónico.
- El Documento WO2009/007232 describe una polimerización en dos etapas de monómeros vinílicos donde la primera etapa es a polimerización en masa o en solución seguida de la formación de una dispersión acuosa y luego la realización de la segunda etapa, que es una polimerización en emulsión por adición de monómeros vinílicos en presencia del oligómero que se produjo en la primera etapa. La polimerización sucede a una temperatura dentro del rango entre 50 y 150°C.
- El Documento US2008/039598 describe una polimerización en dos etapas que incluye un coloide protector que se produce por polimerización en solución que luego está presente en una polimerización en emulsión por adición de monómeros vinílicos para formar una dispersión acuosa. La temperatura de la polimerización para la primera etapa se encuentra dentro del rango entre 20 y 160°C.
- Por último, el Documento EP0 288 763 describe dispersiones que se obtienen por polimerización en solventes orgánicos de ésteres de ácido acrílico en presencia de copolímeros que contienen grupos carboxilo y/o anhídrido carboxílico que se pueden obtener por polimerización en masa o en solución de monómeros con insaturaciones

mono-olefínicas libres de grupos amino a temperaturas de entre 180-400 °C y presiones de 1-200 bar, seguido de un paso de neutralización de los grupos carboxilo y/o los grupos anhídrido carboxílico del copolímero.

5 Ninguna de las invenciones mencionadas anteriormente de oligómeros de grado sólido describe coloides protectores catiónicos o anfotéricos que se utilizan en la preparación de dispersiones acuosas de agentes de encolado poliméricos en la industria papelera.

En la industria papelera existe una continua necesidad de encontrar nuevos agentes de encolado internos y superficiales que sean más eficaces para la producción de papel, cartón y cartulina.

10 Un objeto de la presente invención ha sido proveer dispersiones de polímeros adicionales que posean una mayor eficiencia como agentes de encolado para el papel en comparación con las dispersiones de polímeros conocidas. También sería deseable proveer dispersiones poliméricas apropiadas para usar como agentes de encolado, por una ruta más conveniente y efectiva en lo referente a los costos.

15 El objetivo de la presente invención se consigue proveyendo una dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido que se puede obtener por polimerización en emulsión de monómeros con insaturaciones etilénicas en presencia de un coloide protector catiónico o anfotérico, donde se prepara primero el coloide protector catiónico o anfotérico en presencia de por lo menos un primer iniciador de polimerización en un solvente orgánico, y se lleva a cabo en un reactor presurizado a una presión de por lo menos 1720 kPa y a una temperatura de por lo menos 170°C, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina, para proveer una resina, luego combinando la resina con un ácido y agua para formar el coloide protector catiónico o anfotérico, luego de eso, se lleva a cabo una polimerización en emulsión, introduciendo una mezcla de monómeros en un medio acuoso que contiene dicho coloide protector catiónico o anfotérico y por lo menos un segundo iniciador de polimerización, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero insoluble en agua con insaturación etilénica.

Con "insoluble en agua" los Inventores se refieren a que el monómero tiene una solubilidad en agua menor de 5 g en 100 ml agua a 25°C.

25 La presente invención también incluye al coloide protector catiónico o anfotérico mencionado anteriormente, que se puede obtener por polimerización de la mezcla de monómeros que comprende como componentes a por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina, para formar una resina, luego combinar la resina, con un ácido y agua para formar el coloide protector polimérico catiónico o anfotérico.

30 En el presente caso, el término resina generalmente se refiere al material que se obtiene como resultado de la polimerización de una mezcla de monómeros. Por lo tanto la resina contendrá grupos amina que esencialmente no estén protonados y que por lo tanto no son catiónicos. Se considera que el coloide protector catiónico o anfotérico es el producto que se obtiene como resultado del tratamiento con ácido y en el cual los grupos amina están protonados y por lo tanto son catiónicos. En el caso de un coloide protector anfotérico se emplea un monómero aniónico además del que contiene grupos amina. Se considera que la dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico comprende una fase acuosa continua y una fase dispersa de partículas con un núcleo polimérico con el coloide protector catiónico o anfotérico dispuesto en la superficie del núcleo polimérico.

35 Se ha descubierto que las dispersiones poliméricas que se producen de acuerdo con la invención son agentes de encolado muy eficientes en la fabricación de papel y cartulina. Además, los productos no requieren proveer un coloide protector que se deba hacer *in situ* inmediatamente antes de la polimerización en emulsión. De hecho, el presente proceso permite la preparación del coloide protector catiónico o anfotérico por separado y posiblemente como un gran lote que se puede utilizar para múltiples reacciones de polimerización en emulsión por separado para la preparación de las dispersiones de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos. De esta manera el coloide protector o aún la resina se puede producir a granel y luego se puede almacenar para su uso futuro en la preparación de la dispersión del polímero por polimerización en emulsión acuosa. Deseablemente, la resina se puede producir por polimerización de la mezcla de monómeros en un recipiente de reacción separado de la subsiguiente polimerización en emulsión de la mezcla de monómeros en la preparación de la dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido. Como no es necesario hacer el coloide protector inmediatamente antes de la polimerización en emulsión, las corridas de producción por polimerización en emulsión se pueden operar de manera acorde, lo que significa un incremento de la capacidad de producción para producir la dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido. Este proceso elegante para hacer dicha dispersión de polímero es por lo tanto más conveniente además de ser más efectiva en lo referente a los costos.

Deseablemente, la resina se puede formar por polimerización de

(a) entre 0,1 y 99,9% en peso de por lo menos un monómero aromático con insaturación etilénica,

(b) entre 0,1 y 99,9% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina;

(c) entre 0 y 5% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que comprende un grupo ácido, y

5 (d) entre 0 y 20% en peso de por lo menos un monómero no iónico, con insaturación etilénica diferente de (a),

donde la suma de (a) + (b) + (c) + (d) da el 100% en peso,

Preferiblemente, el monómero aromático con insaturación etilénica es un estireno opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, la resina se forma por polimerización de

10 (a) entre 40 y 90% en peso de por lo menos un estireno opcionalmente sustituido,

(b) entre 10 y 60% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina;

(c) entre 0 y 5% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que comprende un grupo ácido, y

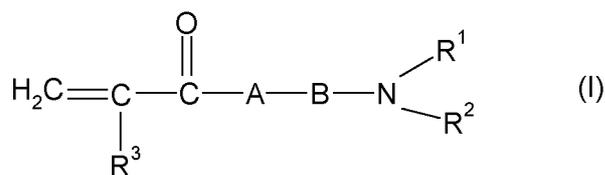
15 (d) entre 0 y 20% en peso de por lo menos un monómero no iónico, con insaturación etilénica diferente de (a),

donde la suma de (a) + (b) + (c) + (d) da el 100% en peso,

20 En la forma preferida, la resina se puede formar a partir de los componentes monoméricos mencionados anteriormente, en los cuales se utilizan estirenos opcionalmente sustituidos, como por ejemplo estireno, α -metilestireno o etil estireno, como los monómeros del grupo (a). Los monómeros del grupo (a) deseablemente están presentes en una cantidad de entre 40 y 90% en peso, preferiblemente entre 50 y 85% en peso, más preferiblemente entre 60 y 80% en peso, en particular entre 70 y 78% en peso, y más particularmente entre 72 y 78% en peso, en la mezcla de monómeros que comprende (a) a (d).

25 En general, los monómeros del grupo (b) pueden ser cualquier monómero con insaturación etilénica apropiado que porte un grupo amino.

Los compuestos con un grupo amino típicos son aquellos con la fórmula general (I):



Donde

A es O, NH,

30 B es C_nH_{2n} , donde n es un número entero dentro del rango entre 1 y 8,

R^1, R^2 son $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, donde m es un número entero dentro del rango entre 1 y 4, y R^3 es H, CH_3 -

35 Como regla, los compuestos de fórmula (I) se designan como monómeros tanto catiónicos como básicos. Los monómeros básicos con insaturaciones etilénicas son, por ejemplo, acrilatos y metacrilatos de amino alcoholes, por ejemplo acrilato de N,N-dimetil amino etilo, metacrilato de N,N-dimetil amino etilo, acrilato de N,N-dietil amino etilo, metacrilato de N,N-dietil amino etilo, acrilato de N,N-dimetil amino propilo, metacrilato de N,N-dimetil amino propilo, acrilato de N,N-dibutil amino propilo, metacrilato de N,N-dibutilamino propilo, acrilato de N,N-dimetil amino neopentilo, derivados de acrilamida o de metacrilamida que comprenden grupos amino, como por ejemplo N,N-

dimetil amino etil acrilamida, N,N-dimetil amino etil metacrilamida, N,N-dimetil amino propil metacrilamida.

Preferiblemente, los monómeros del grupo (b) se pueden seleccionar entre N,N-dimetil amino propil metacrilamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato de N,N-dimetilaminoetilo. Si el monómero está cuaternizado, un agente cuaternizante preferido es el cloruro de metilo.

- 5 Los monómeros del grupo (b) deseablemente se pueden utilizar en la preparación de la resina mencionada anteriormente en una cantidad de entre 10 y 60% en peso, preferiblemente entre 15 y 50% en peso, más preferiblemente entre 15 y 40% en peso, aún más preferiblemente entre 20 y 35% en peso, en particular entre 22 y 30% en peso, más particularmente entre 22 y 28% en peso, en base a la mezcla de monómeros (a) a (d).

10 Algunos ejemplos de monómeros del grupo (c) son los ácidos C₃ a C₆ carboxílicos con insaturación etilénica, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido etacrílico, ácido crotónico, monoésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica, como por ejemplo maleato de mono metilo, fumarato de mono metilo, maleato de mono etilo, fumarato de mono etilo, maleato de mono propilo, fumarato de mono propilo, maleato de mono-n-butilo, fumarato de mono-n-butilo, y ácidos estireno carboxílicos y anhídridos con insaturación etilénica, como por ejemplo anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Dependiendo del contenido de agua del solvente que se utilice en la primera etapa de polimerización, el grupo anhídrido de los monómeros se puede hidrolizar un grupo carboxilo. Además, los monómeros que comprenden grupos ácidos sulfónicos y/o fosfónicos, como por ejemplo ácido 2-acrilamido-2-metil propan sulfónico y ácido vinil fosfónico, son apropiados como monómeros (c). Los monómeros que comprenden grupos ácidos se pueden utilizar en la forma de grupos ácidos libres y en la forma de neutralizadas parcial o completamente con bases de metales alcalinos, bases de metales alcalino térreos, amoníaco y/o aminas. Por ejemplo, para neutralizar los grupos ácidos de los monómeros se utilizan una solución hidróxido de sodio, una solución de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, amoníaco, trimetil amina, trietil amina, morfina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, o dietilén triamina. Por supuesto, es posible usar dos o más bases como agentes neutralizantes.

25 De este grupo de monómeros, preferiblemente se utilizan ácido acrílico y ácido metacrílico o mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico en cualquier proporción que se desee. Los monómeros del grupo (c) están presentes en una cantidad de entre 0 y 5% en peso. Deseablemente dichos monómeros se pueden incluir en una cantidad de entre 0,5 y 5% en peso, apropiadamente entre 0,7 y 3,5% en peso, por ejemplo entre 1,5 y 2,5% en peso, como por ejemplo aproximadamente 2% en peso, en la mezcla de monómeros que comprende (a) a (d).

30 De ser apropiado, el componente (d) de la mezcla de monómeros que se utiliza para la preparación de la resina mencionada anteriormente, puede comprender un monómero no iónico, con insaturaciones etilénicas que sea diferente de los monómeros (a). Algunos ejemplos de dichos monómeros son las amidas, tales como, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida, N-metil metacrilamida, N-etil acrilamida y N-etil metacrilamida; compuestos vinílicos, como por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo o vinilformamida; (met)acrilatos de C₁₋₃₀ alquilo. La unidad alquilo del éster puede contener entre 1 y 9 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, en el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo. Sin embargo, puede ser deseable el empleo de ésteres en los cuales la unidad alquilo tenga por lo menos 10 átomos de carbono, por ejemplo de entre 10 y 24 átomos de carbono. Los compuestos apropiados incluyen acrilato de decilo, por ejemplo acrilato de n-decilo, metacrilato de decilo, por ejemplo metacrilato de n-decilo, acrilato de undecilo, metacrilato de undecilo, acrilato de dodecilo, por ejemplo acrilato de n-dodecilo (acrilato de laurilo), metacrilato de dodecilo, por ejemplo metacrilato de n-dodecilo (metacrilato de laurilo), acrilato de tridecilo, metacrilato de tridecilo, acrilato de tetradecilo, metacrilato de tetradecilo, acrilato de pentadecilo, metacrilato de pentadecilo, acrilato de hexadecilo, metacrilato de hexadecilo, acrilato de heptadecilo, metacrilato de heptadecilo, acrilato de octadecilo, como por ejemplo acrilato de n-octadecilo (acrilato de estearilo), metacrilato de octadecilo, como por ejemplo acrilato de n-octadecilo (acrilato de estearilo), acrilato de nonadecilo, metacrilato de nonadecilo, acrilato de cosilo, metacrilato de cosilo, acrilato de eicosilo, metacrilato de eicosilo, acrilato de docosilo, metacrilato de docosilo, acrilato de tricosilo, metacrilato de tricosilo, acrilato de tetracosilo, metacrilato de tetracosilo o mezclas de los mismos. Como alternativa, los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico pueden haber sido preparados por reacción de por lo menos una unidad de óxido de etileno, por ejemplo metacrilato de hidroxil etilo o monometacrilato de dietilenglicol. Otros monómeros apropiados de este grupo incluyen al acrilonitrilo y al metacrilonitrilo. Por supuesto, también es posible usar mezclas de dichos monómeros. Si se utilizan monómeros del grupo (d), los mismos están presentes en una cantidad de hasta 20% en peso, en general en una cantidad de hasta 10% en peso, por ejemplo en una cantidad de hasta 5% en peso, en base a la cantidad total de monómeros (a) a (d) en la mezcla de monómeros. Deseablemente dichos monómeros se pueden incluir en una cantidad de entre 0,5 y 5% en peso, apropiadamente entre 0,7 y 3,5% en peso, en la mezcla de monómeros que comprende a los monómeros (a) a (d) en la mezcla de monómeros.

La suma de los valores que se dan como % en peso para los monómeros (a) a (d) es siempre 100.

ES 2 656 540 T3

Las dispersiones preferidas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos son aquellas en las cuales el coloide protector se puede obtener haciendo reaccionar la resina con ácido, opcionalmente seguido de adición de agua, donde la resina se puede obtener por polimerización de la siguiente mezcla de monómeros:

- (a) entre 40 y 90% en peso de estireno;
- 5 (b) entre 10 y 60% en peso de por lo menos un compuesto que se puede seleccionar entre N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
- (c) entre 0 y 5% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- (d) entre 0 y 5% en peso de acrilato de estearilo.

Más preferiblemente la mezcla de monómeros comprende:

- 10 (a) entre 50 y 80% en peso, preferiblemente entre 60 y 78% en peso, en particular entre 72 y 78% en peso de estireno;
- (b) entre 30 y 50% en peso, preferiblemente entre 20 y 35% en peso, en particular entre 22 y 28% en peso de por lo menos un compuesto que se puede seleccionar entre N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y especialmente acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, y
- 15 (c) entre 0 y 3% en peso, como por ejemplo entre 1,5 y 2,5% en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico.

Una composición particularmente útil se forma a partir de una mezcla de monómeros que comprende aproximadamente 22% en peso de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y aproximadamente 78% en peso de estireno.

Una mezcla alternativa preferida de monómeros comprende:

- (a) entre 60 y 74,5% en peso de estireno;
- 20 (b) entre 25 y 37% en peso de por lo menos un compuesto que se puede seleccionar entre N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y especialmente acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
- (d) entre 0,5 y 3% en peso de acrilato de estearilo u otros acrilatos o metacrilatos tales como acrilato de metacrilato de ter-butilo, o, acrilato o metacrilato de n-butilo o cualquiera de los otros ésteres acrilato o metacrilato mencionados anteriormente que se indican para el componente (d).
- 25

En la formación de la resina, los monómeros (a) a (d) se polimerizan en un solvente orgánico en el cual la mezcla de monómeros es soluble o por lo menos miscible o dispersable. Preferiblemente la mezcla de monómeros es soluble en el solvente orgánico. Con "soluble" los Inventores se refieren a que se disolverán por lo menos 5 g de la mezcla de monómeros en 100 ml del solvente orgánico a una temperatura de 25°C.

- 30 Los solventes apropiados deben tener una alta temperatura de ebullición, por ejemplo mayor de 100°C, medida a una presión de 1 atm (101,33 kPa). El punto de ebullición puede ser tan alto como 150°C o mayor y aún tan alto como 180°C o mayor. Los solventes preferidos incluyen alcoholes que tienen por lo menos seis átomos de carbono y solventes aromáticos. Algunos ejemplos de solventes preferidos incluyen: isoctanol, 1-hexanol o xileno.

- 35 La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en cualquier reactor cerrado que sea apropiado, apropiadamente en condiciones de alta presión. Típicamente la polimerización se llevará a cabo a una presión de por lo menos 1720 kPa (249,46 libras por pulgada cuadrada (psi)). Preferiblemente la presión puede encontrarse dentro del rango entre 2065 y 2415 kPa (entre 299,50 y 350,27 psi). Un reactor apropiado incluye a los reactores descritos en la Patente de los EE.UU. No 6.605.681.

- 40 Generalmente será deseable realizar la reacción a altas temperaturas, por ejemplo tan alto como 250°C. Típicamente la reacción se realizará a una temperatura de por lo menos 170°C o por lo menos 180°C. Los rangos de temperatura deseables incluyen entre 180°C y 230°C. Preferiblemente la reacción se realizará a temperaturas entre 185 y 220°C. Usualmente el medio de reacción se mantendrá a una temperatura constante durante la duración de la polimerización.

Se prefiere particularmente producir la resina en condiciones de alta presión y alta temperatura como se dijo antes.

La reacción puede requerir tan poco como un minuto o en algunos casos tanto como una hora o más. Un tiempo de residencia típico en el reactor puede ser de entre 2 y 40 minutos.

5 Los primeros iniciadores de polimerización apropiados para producir la resina incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, deseablemente con una vida media de por lo menos 10 horas a 100°C, por ejemplo por lo menos 16 horas y a veces tanto como 25 o 30 horas o más. También se pueden usar otros iniciadores con vidas medias similares. Algunos ejemplos de iniciadores deseables incluyen peróxido de di-ter-butilo y peróxido de di-ter-amilo.

10 La resina se puede producir mediante un proceso por lotes pero preferiblemente se produce mediante un proceso continuo. Deseablemente, al final de la reacción de polimerización el producto de reacción se puede hacer pasar a través de una zona de desvolatilización para eliminar el solvente orgánico. Generalmente la resina tenderá a ser sólida a 25°C.

15 Por este método se puede obtener una resina que muestra una masa molar (Mw) dentro del rango entre 2000 y 100.000 g/mol. La masa molar deseablemente se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) a 22°C. La fase móvil debe incluir el uso de una mezcla de trietanolamina al 1 % en THF, así como tres columnas de poliestireno-polidivinilbenceno altamente reticulado (2x PLgel 10 µm como lecho 300 x 7,5 mm y también 1 3 Plgel 10 µm). Se puede usar un sistema detector de índice de refracción (Waters 2414). Para determinar la masa molar se pueden utilizar estándares de poliestireno.

20 Para preparar el coloide protector catiónico o anfotérico a partir de la resina, la resina se debería combinar con un ácido y agua. Los ácidos típicos incluyen a cualquier ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido fosfórico. Sin embargo, es preferible combinar la resina con un ácido orgánico y especialmente un ácido carboxílico. Los ácidos apropiados para este propósito incluyen a los ácidos carboxílicos que contienen entre uno y seis átomos de carbono. Los ácidos más preferidos incluyen ácido fórmico o ácido acético.

25 El ácido reaccionará con los grupos de nitrógeno básico en las unidades de monómero amina de la resina de manera tal que los átomos de nitrógeno se protonan y por lo tanto se tornan catiónicos. También se debe combinar agua con la resina o el coloide protector catiónico o anfotérico formado de esa manera para dejar que el coloide protector catiónico o anfotérico formado de esa manera o bien se disuelva y forme una solución acuosa y/o forme una dispersión coloidal en el medio acuoso. En algunos casos una porción del coloide catiónico o anfotérico protegido puede disolverse y otra porción puede formar una dispersión coloidal. Los coloides protectores catiónicos o anfotéricos que contienen un contenido relativamente mayor del monómero de amina que es el componente (b) tienden a ser más solubles y por lo tanto por lo menos una mayor proporción del coloide protector catiónico o anfotérico tenderá a disolverse para formar una solución, mientras que el resto forma una dispersión coloidal. Los coloides protectores catiónicos o anfotéricos que contienen un contenido relativamente menor de monómero de amina tenderá a ser menos soluble y por lo tanto por lo menos una menor proporción tenderá a disolverse para formar una solución mientras que por lo menos una mayor proporción forma una dispersión coloidal.

35 El agua se puede agregar antes del agregado de ácido o luego del agregado de ácido o simultáneamente con el agregado de ácido. Cuando el agua se agrega simultáneamente, se puede agregar por separado al ácido o como alternativa como una mezcla de ácido y agua. También puede ser deseable combinar la resina con ácido y agua a temperaturas mayores que la ambiente (por ejemplo mayores que 25°C). Las temperaturas elevadas frecuentemente pueden ser de por lo menos 60°C y pueden ser tan altas como de 100°C, por ejemplo entre 70 y 90°C, como por ejemplo aproximadamente 80°C. Durante el paso de combinar la resina con ácido y agua, puede ser deseable aplicar agitación, por ejemplo agitar la mezcla de resina, ácido y agua en un recipiente empleando un rueda de paletas.

40 El ácido puede ser un ácido concentrado, por ejemplo un ácido puro. Con "ácido puro" los Inventores se refieren a que el ácido tiene una pureza de por lo menos 98%, donde el resto es presumiblemente agua. Usualmente la pureza del ácido puro puede ser de por lo menos 99%, por ejemplo por lo menos 99,5%, aún por lo menos 99,7%, por lo menos 99,9% especialmente aproximadamente 100%. Algunos ejemplos de ácidos puros incluyen ácido acético glacial o ácido fórmico puro.

45 También es posible que el ácido forme parte de una mezcla de ácido y agua que se puede contemplar como un ácido diluido. Típicamente el ácido puede tener una molaridad de al menos uno molar y frecuentemente por lo menos dos o tres molar. Frecuentemente la mezcla de ácido y agua puede tener una concentración de ácido de por lo menos 10% en peso en base al peso total de la mezcla. Típicamente, el ácido puede tener una concentración de por lo menos 30% o 40% y aún por lo menos 50% o más, por ejemplo hasta 60 o 70% o aún mayor tal como hasta 90% o más.

50 Un método deseable para proveer el coloide protector catiónico o anfotérico es agregar una mezcla de agua y ácido a la resina, lo que significa que tanto el agua como el ácido se agregan al mismo tiempo y calentar esta mezcla a 80°C sometida a una agitación leve.

55

Normalmente se prefiere emplear suficiente agua y ácido para asegurar que la resina se protone apropiadamente y que el coloide protector catiónico o anfotérico que se forma de esa manera ya sea se disuelva para formar una solución acuosa homogénea y/o forme una dispersión coloidal en el medio acuoso.

5 Apropriadamente, la resina sólida se puede triturar o peletizar para formar pequeñas partículas de resina ya sea antes de la acidificación o durante la misma, para facilitar la formación del coloide protector.

Un procedimiento típico para preparar el coloide protector catiónico o anfotérico incluye la acidificación exotérmica de la resina en acético ácido puro (ácido acético glacial) o ácido fórmico para obtener una solución y/o dispersión coloidal 50 % peso en peso del coloide protector en ácido, seguido de la dispersión con agua.

10 En un procedimiento alternativo y preferida para preparar el coloide protector catiónico o anfotérico, la resina se puede disolver en (o formar) una dispersión coloidal, en una mezcla de ácido fórmico y agua o ácido acético glacial y agua, respectivamente. La cantidad de ácido que se utiliza depende de los grupos amina que están presentes en la resina. Típicamente para la formación de la disolución o dispersión coloidal con ácido fórmico, la proporción molar de grupos amina a ácido se puede ajustar para que se encuentre entre 1:8 y 1:0,8, preferiblemente entre 1:3 y 1:1. Para la formación de la disolución o dispersión coloidal con ácido fórmico, la proporción molar de grupos amina a ácido se puede ajustar para que se encuentre entre 1:8 y 1:1, preferiblemente entre 1:3 y 1:1,1.

15 La dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con la presente invención se prepara deseablemente por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros en un medio acuoso que contiene el coloide protector catiónico o anfotérico mencionado anteriormente. La mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero insoluble en agua con insaturación etilénica.

20 Preferiblemente la mezcla de monómeros comprende

- (i) entre 0 y 99,9% en peso de por lo menos un monómero aromático con insaturación etilénica,
- (ii) entre 0,1 y 100% en peso de por lo menos un éster de un ácido carboxílico con insaturación etilénica,
- (iii) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un éster vinílico de un ácido C₁ a C₁₈ carboxílico lineal o ramificado y
- 25 (iv) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un monómero no iónico o aniónico con insaturación etilénica diferente de (i), (ii) y (iii),

donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) es el 100% en peso.

Preferiblemente, el monómero aromático con insaturación etilénica es un estireno opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, la mezcla de monómeros comprende:

- 30 (i) entre 0 y 50% en peso, preferiblemente entre 0 y 29% en peso, de por lo menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (ii) entre 50 y 100% en peso de por lo menos un (met)acrilato de C₁ a C₁₈ alquilo
- (iii) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un éster vinílico de un ácido C₁ a C₁₈ carboxílico lineal o ramificado y
- 35 (iv) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un monómero no iónico o aniónico con insaturación etilénica diferente de (i), (ii) y (iii),

donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) es el 100% en peso.

El grupo (i) de monómeros corresponde a aquellos del grupo (a) de la preparación de la resina mencionada anteriormente.

40 El grupo (ii) de monómeros incluye (met)acrilatos de C₁ a C₁₈ alquilo. Los monómeros (ii) son, por ejemplo, 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 etil hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de decilo, acrilato de dodecilo, acrilato de tetradecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter-

5 butilo, metacrilato de etil hexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de decilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de tetradecilo. De este grupo de monómeros, preferiblemente se utilizan acrilato de n-butilo y acrilato de ter-butilo, en cada caso solos o en cualquier tipo de mezclas que se desee. En dichas mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de ter-butilo, la proporción en peso usualmente es de entre 3:1 y 1:3. Sin embargo, también son apropiados el acrilato de etil hexilo y el metacrilato de etil hexilo.

10 Los monómeros del grupo (iii) son ésteres vinílicos de ácidos C₁-C₃₀ carboxílicos lineales o ramificados. Dichos ácidos carboxílicos son saturados y de cadena lineal, como por ejemplo 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), ácido cerotínico, ácido melífico (ácido triacontanoico). De acuerdo con la invención, también son apropiados los ácidos carboxílicos saturados, ramificados, tales como, por ejemplo, ácido isobutírico, ácido isoalérico (ácido 3-metilbutírico) y ácido tuberculoesteárico, y ácidos carboxílicos saturados muy ramificados. Estos últimos se conocen con el nombre de ácidos versáticos, tales como, por ejemplo, ácido piválico, ácido neohexanoico. 15 Los ésteres de ácidos C₁-C₃₀ carboxílicos lineales o ramificados apropiados 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® 9 de Hexion Speciality Chemicals) y pelargonato de vinilo.

20 Algunos ejemplos de monómeros apropiados del grupo (iv) son: acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-C₁- a C₁₈-alquil acrilamidas, N-C₁- a C₁₈-alquil metacrilamidas, N-vinil amidas, N-C₁- a C₁₈-alquil vinil éteres, ésteres hidroxialquílicos y mono ésteres de ácidos mono- y di-carboxílicos con insaturación etilénica con N-C₂- a C₄- polialquilenglicoles.

25 Los monómeros del grupo (iv) también pueden comprender a los denominados monómeros funcionales es decir, monómeros que, además de un doble enlace C=C polimerizable, también tienen un grupo funcional reactivo, por ejemplo un grupo oxirano, un grupo carbonilo reactivo, por ejemplo un grupo acetoacetilo, y un grupo isocianato, un grupo N-hidroxi metilo, un grupo N-alcoxi metilo, un triálquil sililo, un grupo triálcoxi sililo u otro grupo reactivo respecto de los nucleófilos.

Se prefiere una mezcla de monómeros que comprende

- (i) entre 0 y 50% en peso, preferiblemente entre 0 y 29% en peso, de estireno;
- 30 (ii) entre 50 y 100% en peso, preferiblemente entre 71 y 100% en peso de acrilato de n-butilo, acrilato de ter-butilo o mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de ter-butilo en una proporción en peso de entre 3:1 y 1:3.

35 La polimerización de los monómeros (i), (ii), de ser apropiado (iii) y, de ser apropiado, (iv) se realiza por un método de polimerización en emulsión, es decir el monómero que se va a polimerizar está presentes en la mezcla de polimerización como una emulsión acuosa. Los coloides protectores catiónicos o anfotéricos descritos anteriormente se utilizan para estabilizar las emulsiones de monómero.

40 La polimerización en emulsión se realiza en general dentro de un rango de temperaturas de entre 40 y 150°C, preferiblemente entre 60 y 90°C. La polimerización en emulsión se realiza en presencia de segundos iniciadores de polimerización, que preferiblemente son solubles en agua. Los iniciadores para la polimerización en emulsión se pueden utilizar en cualquier cantidad convencional. En general, se utiliza entre 0,2 y 5%, preferiblemente entre 0,4 y 3,5 %, más preferiblemente entre 0,5 y 2,5% en peso de por lo menos un iniciador, en base al monómero que se va a polimerizar. Los segundos iniciadores de polimerización apropiados para utilizar en la polimerización en emulsión son, por ejemplo, compuestos azo, peróxidos, hidroperóxidos, peróxidos inorgánicos y sistemas redox, como por ejemplo combinaciones de peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico o hidroperóxido de ter-butilo y ácido ascórbico. 45 Los sistemas redox pueden comprender además cationes de metales pesados, como por ejemplo iones de cerio, manganeso o hierro(II), para su activación.

50 En la polimerización en emulsión, los monómeros se pueden dosificar ya sea directamente a la mezcla que se tomó inicialmente o se pueden alimentar al lote de polimerización en la forma de una emulsión acuosa o una mini emulsión. Para emulsionar los monómeros en agua, por ejemplo, se puede utilizar como emulsionante una parte de la solución acuosa y/o dispersión coloidal del coloide protector catiónico o anfotérico descrita anteriormente, opcionalmente diluida con agua, o los monómeros se pueden emulsionar con ayuda de los emulsionantes no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos habitual en agua.

Los emulsionantes habituales se utilizan solo si es apropiado. Las cantidades que se utilizan son, por ejemplo, de entre 0,05 y 3% en peso y preferiblemente dentro del rango entre 0,5 y 2% en peso. Los emulsionantes habituales

5 se describen de manera detallada en la literatura, cf. Por ejemplo M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, Tercera Edición, Synapse Information Resources Inc. Algunos ejemplos de emulsionantes habituales incluyen a los productos de reacción de alcoholes monohídricos de cadena larga (C₁₀- a C₂₂-alcanoles) con entre 4 y 50 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno por mol de alcohol o fenoles etoxilados o alcoholes alcoxilados esterificados con ácido sulfúrico, que se utilizan generalmente en la forma neutralizada con álcalis. Otros emulsionantes habituales son, por ejemplo, alcano sulfonatos de sodio, alquil sulfatos de sodio, dodecibenceno sulfonatos de sodio, ésteres sulfosuccinato, sales de alquil amonio cuaternario, sales de alquil bencil amonio, como por ejemplo cloruros de di metil-C₁₂ a C₁₈-alquil bencil amonio, sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias, compuestos de amido amina cuaternaria, sales de alquilpiridinio, sales de alquilimidazolinio y sales de alquil oxazolinio. Preferiblemente, sin embargo, emulsionantes no se utilizan.

10 La dosificación de los monómeros para llevar a cabo la polimerización en emulsión se puede efectuar de manera continua o por lotes. usando una mezcla de monómeros, la dosificación de los monómeros se puede efectuar como una mezcla o por separado o a la manera de un procedimiento por pasos o en gradiente. El agregado se puede efectuar uniformemente o no uniformemente, es decir con una velocidad de dosificación cambiante, durante el período de dosificación. Al agregar una porción del monómero a la mezcla que se tomó inicialmente que comprende solución acuosa y/o dispersión coloidal acuosa del coloide protector catiónico o anfotérico, es posible realizar una dosificación por medio de un procedimiento de hinchamiento.

15 En una forma de realización preferida de la presente invención, la primera polimerización para la preparación de la resina y/o la polimerización en emulsión se lleva(n) a cabo en presencia de reguladores de polimerización. Los reguladores apropiados son, por ejemplo, mercaptanos, como por ejemplo etil mercaptano, n-butil mercaptano, ter-butil mercaptano, n-dodecil mercaptano o tetradodecil mercaptano, ácido tioglicólico, 2-mercaptoetanol y tioglicolato de 2-etilhexilo, tetrabromuro de carbono, o isopropanol. Además, los reguladores apropiados pertenecen a la clase de los terpenos, preferiblemente a la clase de los terpenos monocíclicos y en particular preferiblemente al grupo de los mentadienos. Entre dichos reguladores del grupo que consiste en los mentadienos, se prefiere muy particularmente el terpinoleno. Si se utilizan reguladores de polimerización, las cantidades de regulador son, por ejemplo, de entre 0,1 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,3 y 5% en peso.

20 En la etapa de polimerización, el pH de la mezcla de reacción se encuentra, por ejemplo, dentro del rango entre 1 y 5, en general entre 2 y 4.

25 La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo a una temperatura mayor que la ambiente (es decir mayor que 25°C). Típicamente la polimerización se puede llevar a cabo a temperaturas entre 75 y 95°C, en particular entre 80 y 90°C.

30 Para eliminar sustancialmente los monómeros restantes de la dispersión de polímero en la mayor medida que sea posible, se lleva a cabo rápidamente una post-polimerización después de finalizada la polimerización en emulsión. Para este propósito, por ejemplo, una vez finalizada la polimerización principal, a la dispersión de polímero se le agrega un iniciador del grupo que consiste en hidroperóxido, peróxidos, como por ejemplo peróxido de hidrógeno, y/o azo iniciadores. También es posible combinar los iniciadores con un agente reductor apropiado, tal como, por ejemplo, ácido ascórbico o bisulfito de sodio. Preferiblemente se utilizan iniciadores solubles en aceite, débilmente soluble en agua, por ejemplo los peróxidos orgánicos habituales, como por ejemplo peróxido de dibenzoílo, peróxido de di-ter-butilo, hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumilo o peroxibicarbonato de bis-ciclo-hexilo. Para la post-polimerización, la mezcla de reacción se calienta, por ejemplo, hasta una temperatura que corresponda a la temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización principal o que sea hasta 20°C, preferiblemente hasta 10°C, menor a la misma. La polimerización principal se completa cuando el iniciador de polimerización se ha consumido o cuando la conversión del monómero es, por ejemplo, de por lo menos 98%, preferiblemente por lo menos 99,5%. Para la post-polimerización, se utiliza preferiblemente hidroperóxido de ter-butilo. La polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, dentro de un rango de temperaturas de entre 40 y 110°C, en general entre 50 y 105°C.

35 En la etapa final de la post-polimerización, el pH de la dispersión se puede ajustar con ácido fórmico o ácido acético glacial para mantenerlo en un valor entre 2 y 4, por ejemplo entre 2 o 2,5 y aproximadamente 3.

40 En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas de polímeros finamente divididos que tienen propiedades catiónicas o anfotéricas debido a la composición del coloide protector catiónico o anfotérico. La media del tamaño de las partículas de las partículas dispersas es, por ejemplo de entre 5 y 250 nm, preferiblemente menor de 100 nm, en particular preferiblemente entre 10 y 80 nm. La media del tamaño de las partículas se puede determinar usando métodos conocido por las personas con experiencia en el arte, tales como, por ejemplo, espectroscopía de correlación con láser, ultracentrifugación o CHDF. Una medida adicional del tamaño de partícula de las partículas del polímero disperso es el valor de la LT. Para determinar la LT (transmitancia óptica), la dispersión de polímero que se va a analizar en cada caso se mide en una formulación acuosa al 0,1 % en peso en una celda de 55 con una longitud del borde de 2,5 cm con luz cuya longitud de onda es de 600 nm. La media del tamaño de las partículas se puede calcular a partir de los valores medidos, véase: B. Verner, M. Bárta, B. Sedláček, Tables of

Scattering Functions For Spherical Particles, Praga 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1.

La concentración de polímero de las dispersiones acuosas que se obtienen en la polimerización en emulsión es, por ejemplo, de entre 15 y 40, preferiblemente entre 20 y 30% en peso.

5 La invención también se refiere a un proceso para la preparación de las dispersiones acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos que se describen anteriormente y se pueden obtener por polimerización en emulsión de un monómero con insaturaciones etilénicas en presencia de un coloide protector catiónico o anfotérico, primero se prepara el coloide protector catiónico o anfotérico en presencia de por lo menos un primer iniciador de polimerización en un solvente orgánico y se lleva a cabo en un reactor presurizado a una presión de por lo menos 1720 kPa y a una temperatura de por lo menos 170°C, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina, para proveer una resina, luego combinando la resina con un ácido y agua, para formar el coloide protector catiónico o anfotérico, luego de eso, se lleva a cabo una polimerización en emulsión introduciendo una mezcla de monómeros en un medio acuoso que contiene a dicho coloide protector catiónico o anfotérico y por lo menos un segundo iniciador de polimerización, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero insoluble en agua con insaturación etilénica.

Como se mencionó antes, en una forma de realización preferida de la presente invención, la primera polimerización para la preparación de la resina y/o la polimerización en emulsión se puede llevar a cabo en presencia de reguladores de polimerización.

20 Las dispersiones acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos descritas anteriormente se utilizan como agentes de encolado para papel, cartón y cartulina. Las mismas se pueden utilizar para la producción de todas las variedades de papel, por ejemplo papeles para escribir e imprimir y papeles para empaquetar y papeles para el envasado de líquidos. Los mismos son particularmente apropiados para el encolado superficial de productos de papel. Las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden procesar por cualquiera de los métodos apropiados para el encolado superficial, pero también se pueden utilizar para el encolado interno. Para utilizar como agentes de encolado, las dispersiones acuosas de polímeros se diluyen agregando agua, generalmente hasta un contenido de polímero, por ejemplo, de entre 0,05 y 5% en peso. La cantidad de dispersión de polímero depende del grado de encolado que se desee en los papeles o los productos de papel terminados. Dichas soluciones preparadas, de ser apropiado, pueden comprender otras sustancias adicionales, por ejemplo almidón, tinturas, abrillantadores ópticos, biocidas, agentes para aumentar la resistencia del papel, agentes de fijación, antiespumantes, coadyuvantes de retención y/o coadyuvantes de drenaje.

30 La dispersión de encolado se puede aplicar a papel, cartón o cartulina por medio de una prensa de encolado u otras unidades de aplicación, como por ejemplo prensas para películas, máquinas de encolado rápido o con rodillo auxiliar [gate roll]. La cantidad de polímero que se aplica a la superficie de los productos de papel es, por ejemplo, de entre 0,005 y 1,0 g/m², preferiblemente entre 0,01 y 0,5 g/m².

35 Aún en una dosis muy baja, las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención muestran un efecto de encolado excelente sobre todos los papeles que se producen con diferentes tipos de fibras a partir de madera blanda sin blanquear, madera de árboles de hoja caduca sin blanquear, madera dura sin blanquear, madera blanda blanqueada, madera de árboles de hoja caduca blanqueada, madera dura blanqueada, fibras a las que se les ha extraído la tinta o mezclas de diferentes tipos de fibras. Además, las dispersiones de acuerdo con la invención muestran muy buena compatibilidad con los almidones de uso habitual, por ejemplo el almidón de patatas, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de mandioca. Además, las dispersiones de acuerdo con la invención muestran un completo desarrollo del encolado inmediatamente después de la producción y secado de la hoja de papel.

La invención se ilustra de manera más detallada por referencia a los siguientes, no ejemplos limitantes.

EJEMPLOS

45 Métodos de caracterización:

La masa molar se determinó por cromatografía de permeación en gel (GPC) a 22°C. La fase móvil que se utilizó fue una mezcla de trietanolamina al 1 % en THF, así como tres columnas de poliestireno-polidivinilbenceno altamente reticulado (2x PLgel 10 µm como lecho 300 x 7,5 mm y también 1 x PLgel 10 µm). Se utilizó un sistema detector de índice de refracción (Waters 2414). Para determinar la masa molar se utilizaron estándares de poliestireno.

50 Para verificar la composición del copolímero, el destilado que se aisló en el paso de vaporización se sometió a mediciones por cromatografía en fase gaseosa.

Determinación de Tg:

La transmitancia óptica (LT) se obtuvo por mediciones de la transmisión en dispersiones usando un espectrofotómetro Hach DR 2010 con una longitud de onda de 600 nm, una concentración de polímero de 0,1 % en peso y a longitud del camino óptico de 25 mm.

Ejemplos para la síntesis de Resina (SGO):

5 Ejemplo 1

Síntesis de SGO 1

Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 66,2% de estireno, 23,3% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 10% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

10 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 219-221 °C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 3400 g/mol
Mw = 9000 g/mol
PD = 2,7
Tg = 32°C

Ejemplo 2

Síntesis de SGO 2

20 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 66,2% de estireno, 23,3% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 10% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

25 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 199-201°C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 4100 g/mol
Mw = 13 000 g/mol
PD = 3,2
Tg = 36°C

30

Ejemplo 3

Síntesis de SGO 3

5 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 54,9% de estireno, 29,6% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 15% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

10 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 189-191 °C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (M_n , M_w), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

$M_n = 3900 \text{ g/mol}$
$M_w = 12\ 000 \text{ g/mol}$
PD = 3,1
$T_g = 30^\circ\text{C}$

Ejemplo 4

15 Síntesis de SGO 4

Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 42,2% de estireno, 42,3% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 15% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

20 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 189-191°C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (M_n , M_w), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

$M_n = 3100 \text{ g/mol}$
$M_w = 10\ 100 \text{ g/mol}$
PD = 3,3
$T_g = 31^\circ\text{C}$

Ejemplo 5

Síntesis de SGO 5

30 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 55,6% de estireno, 19,1% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 3,2% de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 11,6% de ácido acrílico, 20% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

- 5 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 184-186°C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (M_n , M_w), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

$M_n = 4600 \text{ g/mol}$
$M_w = 84\ 000 \text{ g/mol}$
PD = 18,3
$T_g = 62^\circ\text{C}$

Ejemplo 6

- 10 Síntesis de SGO 6

Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 50,7% de estireno, 25,4% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 8,4% de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, 15% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

- 15 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 219-221°C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (M_n , M_w), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:
- 20

$M_n = 1900 \text{ g/mol}$
$M_w = 6700 \text{ g/mol}$
PD = 3,5
$T_g = 18^\circ\text{C}$

Ejemplo 7

- Síntesis de SGO 7

- 25 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 64,4% de estireno, 23,3% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 1,8% de acrilato de estearilo, 10% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

- 30 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 219-221 °C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (M_n , M_w), composición y

también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 2600 g/mol
Mw = 8900 g/mol
PD = 3,4
Tg = 27°C

Ejemplo 8

Síntesis de SGO 8

- 5 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 53,2% de estireno, 29,6% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 1,7% de acrilato de estearilo, 15% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

10 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 219-221°C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 2100 g/mol
Mw = 6400 g/mol
PD = 3,0
Tg = 21°C

15

Ejemplo 9

Síntesis de SGO 9

- 20 Se cargó de manera continua una mezcla de reacción de 71,6% de estireno, 17,9% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 10% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo en un reactor (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

25 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 199-201 °C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 5300 g/mol
Mw = 37 600 g/mol
PD = 7,09
Tg = 49°C

Ejemplo 10

Síntesis de SGO 10

- 5 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 68% de estireno, 21,5% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 10% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

10 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 219-221 °C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 2800 g/mol
Mw = 9900 g/mol
PD = 3,5
Tg = 36°C

15

Ejemplo 11

Síntesis de SGO 11

- 20 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 54,9% de estireno, 29,6% de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 15% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

25 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 189-191 °C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 6300 g/mol
Mw = 59 700 g/mol
PD = 9,5
Tg = 34°C

Ejemplo 12

Síntesis de SGO 12

- 5 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 59,2% de estireno, 25,3% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 15% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

10 En el proceso regulado, se controlaron la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de la mezcla de reacción en el tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 189-191°C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tenía las siguientes propiedades:

Mn = 5900 g/mol
Mw = 68 000 g/mol
PD = 11,5
Tg = 36°C

15

Ejemplo 13

Síntesis de SGO 13

- 20 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 64,2% de estireno, 20,3% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 15% de isooctanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

25 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 189-191°C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (Mn, Mw), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

$M_n = 6800 \text{ g/mol}$
$M_w = 92\,200 \text{ g/mol}$
$PD = 13,6$
$T_g = 58^\circ\text{C}$

Ejemplo 14

Síntesis de SGO 14

- 5 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 67,6% de estireno, 16,9% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 15% de 1-hexanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

10 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon como para asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 189-191 °C y a una presión de aproximadamente 2066 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (M_n , M_w), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

$M_n = 6800 \text{ g/mol}$
$M_w = 78\,900 \text{ g/mol}$
$PD = 11,6$
$T_g = 46^\circ\text{C}$

15

Ejemplo 15

Síntesis de SGO 15

- 20 Se cargó de manera continua en un reactor una mezcla de reacción de 65,3% de estireno, 23,3% de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, 0,9% de ácido acrílico, 10% de 2-etilhexanol y 0,5% de peróxido de di-ter-butilo (descrito en la Patente de los EE.UU. No. 6.605.681) a temperatura constante.

25 Durante el proceso, la cantidad de material de partida en la zona de reacción y la velocidad de alimentación se regularon de manera tal de asegurar un tiempo de residencia de 12 minutos en el tanque con agitación continua. El proceso se condujo durante 10-30 tiempos de residencia. La temperatura de reacción del tanque con agitación continua se mantuvo constante dentro del rango entre 200-203°C y a una presión de aproximadamente 1720 kPa. El producto de reacción se bombeó de manera continua a través de una zona de desvolatilización, luego se recolectó de manera continua y después se analizó para determinar su masa molar (M_n , M_w), composición y también la temperatura de transición vítrea. El copolímero tiene las siguientes propiedades:

Mn = 3 800 g/mol
Mw = 24 900 g/mol
PD = 6,6
Tg = 53°C

Ejemplos de síntesis de dispersiones acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos

Ejemplo 16

5 Síntesis de la dispersión de polímero 1

En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 50 g de SGO 1 en una mezcla de 20,00 g de ácido fórmico y 245 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,30 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y también 2,00 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico.

Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 4 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 10 g de estireno y 40 g de acrilato de ter-butilo en a 80°C durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 16 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 2 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 2 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 1 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (AfraniIR T™ de BASF SE) y también 10 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

20 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 24,7% en peso y un valor LT (0,1 %) de 90,2%.

Ejemplo 17

Síntesis de la Dispersión 2

En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 50 g de coloide protector SGO 2 GK 2690-25-41 en una mezcla de 40,00 g de ácido acético glacial y 225 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,30 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y también 2,00 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 4 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 10 g de estireno, 38 g de acrilato de ter-butilo, 2 g de ácido acrílico y 0,30 g de terpinoleno durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron de manera continua 16 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 2 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 1 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 2 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 1 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 1 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (AfraniI T™ de BASF SE) y también 10 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

40 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 24,6% en peso y un valor LT (0,1 %) de 79,3%.

Ejemplo 18

Síntesis de la Dispersión 3

5 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 45 g de SGO 3 en una mezcla de 16,5 g de ácido acético glacial y 185 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 6 g de estireno, 22,5 g de acrilato de ter-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 0,2 g de terpinoleno durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron de manera continua 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 1,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 24,5% en peso y un valor LT (0,1 %) de 95,5%.

Ejemplo 19

20 Síntesis de la Dispersión 4

25 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 37,5 g de SGO 3 en una mezcla de 19,7 g de ácido fórmico y 182 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 7,5 g de estireno, 28,5 g de acrilato de ter-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 0,2 g de terpinoleno durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron de manera continua 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 23,7% en peso y un valor LT (0,1 %) de 78,4%.

Ejemplo 20

Síntesis de la Dispersión 5

40 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 37,5 g de SGO 4 en una mezcla de 19,7 g de ácido acético glacial y 182 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 7,5 g de estireno, 28,5 g de acrilato de ter-butilo y 1,5 g de ácido acrílico durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 23,6% en peso y un valor LT (0,1 %) de 54,2%.

Ejemplo 21

Síntesis de la Dispersión 6

- 5 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 33,8 g de SGO 5 en una mezcla de 9,7 g de ácido fórmico y 191 g de agua a 80°C para formar un coloide protector anfotérico acuoso. Mientras se agitaba, 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y al coloide protector anfotérico acuoso se le agregaron también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, una mezcla de 8,3 g de estireno, 31,5 g de acrilato de ter-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 0,20 g de terpinoleno se dosificó durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 0,7 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.
- 10
- 15
- 20 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 23,2% en peso y un valor LT (0,1 %) de 94,9%.

Ejemplo 22

Síntesis de la Dispersión 7

- 25 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 33,8 g de SGO 5 en una mezcla de 4,3 g de ácido fórmico y 197 g de agua a 80°C para formar un coloide protector anfotérico acuoso. Mientras se agitaba, 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y al coloide protector anfotérico acuoso se le agregaron también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico.
- 30 Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 8,3 g de estireno y 33 g de acrilato de ter-butilo durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (AfranilR T™ de BASF SE) y se agregaron también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.
- 35
- 40 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 24,6% en peso y un valor LT (0,1 %) de 97,2%.

Ejemplo 23

Síntesis de la Dispersión 8

- 45 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 33,8 g de SGO 7 en una mezcla de 9,2 g de ácido acético glacial y 191 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 8,3 g de estireno, 33 g de acrilato de ter-butilo y 0,2 g de terpinoleno durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-
- 50

5 butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 23,4% en peso y un valor LT (0,1 %) de 92,7%.

Ejemplo 24

Síntesis de la Dispersión 9

10 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 33,8 g de SGO 8 en una mezcla de 17,8 g de ácido fórmico y 183 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron también 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 8,3 g de estireno y 33 g de acrilato de ter-butilo durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

25 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 22,4% en peso y un valor LT (0,1 %) de 90,7%.

Ejemplo 25

Síntesis de la Dispersión 10

30 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 45 g de SGO 9 exotérmicamente en 37,8 g de ácido acético glacial a 85°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Luego, se agregaron gota a gota 240 g de agua completamente libre de iones al coloide protector catiónico acuoso durante el transcurso de 30 min agitando a una temperatura de 85°C, y en el proceso se alcanzó una temperatura de aproximadamente 80°C. A dicha temperatura, se agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Esto fue seguido del agregado dosificado de una mezcla de 30 g de acrilato de ter-butilo y también 0,2 g de terpinoleno durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 1,5 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 1,5 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 17,8% en peso y un valor LT (0,1 %) de 90,9%.

Ejemplo 26

Síntesis de la Dispersión 11

50 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 45 g de SGO 10 en una mezcla de 3,6 g de ácido fórmico y 197 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una

solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego de eso, se dosificó una mezcla de 6 g de estireno, 24 g de acrilato de ter-butilo y también 0,2 g de terpinoleno durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron de manera continua 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar el agregado de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 24,3% en peso y un valor LT (0,1 %) de 97,6%.

15 **Ejemplo 27**

Síntesis de la Dispersión 12

En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 37,5 g de SGO 11 en una mezcla de 4,3 g de ácido fórmico y 258 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 15 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 180 min. De manera concurrente, se agregaron una mezcla de 7,5 g de estireno y 30 g de acrilato de ter-butilo durante 150 min mediante un agregado dosificado. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también se continuó agitando durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE), 7,5 g de agua completamente libre de iones y también 15,4 g de ácido fórmico y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 19,4% en peso y un valor LT (0,1 %) de 96,2%.

25 **Ejemplo 28**

Síntesis de la Dispersión 13

En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se disolvieron 45 g de SGO 12 en una mezcla de 4,5 g de ácido fórmico y 196 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Luego, se agregaron una mezcla de 6 g de estireno, 24 g de acrilato de ter-butilo y también 0,23 g de terpinoleno durante 120 min mediante un agregado dosificado. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 1,5 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se continuó agitando durante 20 min. Por último, se agregaron 1,5 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y también 7,5 g de agua completamente libre de iones y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 22,7% en peso y un valor LT (0,1 %) de 94,4%.

50 **Ejemplo 29**

Síntesis de la Dispersión 14

En un matraz de 2 l con junta esmerilada equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 45 g de SGO 9 en una mezcla de 3,0 g de ácido fórmico y 257 g de agua a 80°C para formar un coloide protector

5 catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 3 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 30 min. Esto fue seguido del agregado dosificado de una mezcla de 6 g de estireno, 24 g de acrilato de ter-butilo y también 0,2 g de terpinoleno durante 120 min. De manera concurrente, por una alimentación separada, se agregaron 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 1,5 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y 1,5 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se continuó agitando durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE), 7,5 g de agua completamente libre de iones y también 10,5 g de ácido fórmico y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente.

10

15 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 18,8% en peso y un valor LT (0,1 %) de 96,3%.

Ejemplo 30

Síntesis de la Dispersión 15

20 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 45 g de SGO 13 en una mezcla de 3,67 g de ácido fórmico y 197 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 12 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 150 min. De manera concurrente, se agregaron una mezcla de 6,0 g de estireno, 24 g de acrilato de ter-butilo y también 0,2 g de terpinoleno durante 120 min mediante un agregado dosificado. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también 0,75 g de una solución al 10% en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Luego de eso, la mezcla de reacción se continuó agitando durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE) y 7,5 g de agua completamente libre de iones y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente.

25

30

Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 25,2% en peso y un valor LT (0,1 %) de 97,1 %.

Ejemplo 31

35 Síntesis de la Dispersión 16

40 En un matraz de 2 l con junta esmerilada equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 45 g de SGO14 en una mezcla de 3 g de ácido fórmico y 250 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 30 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 180 min. De manera concurrente, se agregó una mezcla de 6,0 g de estireno y también 24 g de acrilato de ter-butilo durante 150 min mediante un agregado dosificado. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. Luego, se agregaron 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 1,5 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también de la subsiguiente agitación durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE), 7,5 g de agua completamente libre de iones y también 10,5 g de ácido fórmico y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente.

45

50 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 19,4% en peso y un valor LT (0,1 %) de 95,0%.

Ejemplo 32

Síntesis de la Dispersión 17

5 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 45 g de SGO14 en una mezcla de 3 g de ácido fórmico y 264 g de agua a 80°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y también 1,50 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 80°C de 15 g de una solución al 5% en peso de peróxido de hidrógeno durante 180 min. De manera concurrente, se agregó una mezcla de 6,0 g de estireno y también 24 g de acrilato de ter-butilo durante 150 min mediante un agregado dosificado. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 70°C. A dicha temperatura, se la mezcla se volvió a agitar una vez durante 40 min. A dicha temperatura, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE), 7,5 g de agua completamente libre de iones y también 10,5 g de ácido fórmico y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente.

10 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 20,2% en peso y un valor LT (0,1 %) de 94,9%.

Ejemplo 33

15 Síntesis de la Dispersión 18

20 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 41,25 g de SGO 9 en una mezcla de 2,73 g de ácido fórmico y 200 g de agua a 85°C para formar un coloide protector catiónico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector catiónico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y 0,75 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 85°C de 7,72 g de una solución al 17% en peso peróxido de hidrógeno durante 180 min. De manera concurrente, se agregaron una mezcla de 8,44 g de estireno y 25,31 g de acrilato de ter-butilo durante 150 min mediante un agregado dosificado. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 75°C. Luego, se agregaron 0,75 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 0,75 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también se continuó agitando durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE), 77,5 g de agua completamente libre de iones y también 11 g de ácido fórmico y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente.

25 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 19,35% en peso y un valor LT (0,1 %) de 91,8%.

Ejemplo 34

30 Síntesis de la Dispersión 19

35 En un matraz de 2 l con junta de vidrio esmerilado equipado con agitador y medición de la temperatura interna, se acidificaron 41,25 g de SGO 15 en una mezcla de 3,55 g de ácido fórmico y 175,0 g de agua a 85°C para formar un coloide protector anfotérico acuoso. Mientras se agitaba, al coloide protector anfotérico acuoso se le agregaron 0,23 g de una solución al 10% en peso de heptahidrato de sulfato de hierro(II) en agua y 0,75 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico. Esto fue seguido del agregado dosificado a 85°C de 6,62 g de una solución al 17% en peso peróxido de hidrógeno durante 150 min. De manera concurrente, se agregaron una mezcla de 8,44 g de estireno y 25,31 g de acrilato de ter-butilo durante 120 min mediante un agregado dosificado. Al completar la alimentación de iniciador el lote se post-polimerizó durante 30 min y se enfrió hasta 75°C. Luego, se agregaron 0,75 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y se agitó durante 20 min. Esto fue seguido de un nuevo agregado de 0,75 g de una solución al 10% en peso de ácido ascórbico y también se continuó agitando durante 20 min. Por último, se agregaron 0,75 g de un desespumante que se puede obtener comercialmente (Afranil T™ de BASF SE), 102,5 g de agua completamente libre de iones y también 11 g de ácido fórmico y el lote se enfrió hasta la temperatura ambiente.

40 Se obtuvo una dispersión de polímero finamente dividido con un contenido de sólidos del 19,8% en peso y un valor LT (0,1 %) de 96,4%.

Pruebas de rendimiento de las dispersiones de polímeros:

45 Para probar el efecto sobre la superficie del encolado durante el uso, se aplicaron las dispersiones de la invención y las dispersiones comparativas por medio de una prensa de encolado de laboratorio al papel de prueba (papel 100% reciclado, peso base de 80 g/m², sin encolar). La solución acuosa de un almidón de maíz degradado se llevó a la concentración deseada. Luego se agregaron las dispersiones a probar a la solución de almidón, de manera tal que el licor de la prensa de encolado comprendiese 60 g/l de almidón de maíz degradado y 0,1-1,5 g/l de las dispersiones.

ES 2 656 540 T3

Luego se determinó el efecto del encolado con las dispersiones 1 a 17 que se obtuvieron según se describe en los Ejemplos 15 a 31 por aplicación sobre la superficie al papel de prueba sin encolar. Para esto, el papel se hizo pasar dos veces a través de la prensa de encolado, obteniéndose un incremento promedio del peso de aproximadamente 65%.

- 5 Los papeles encolados superficialmente se secaron en un cilindro secador a 90°C. Luego, los papeles se almacenaron durante toda la noche en una habitación acondicionada (23°C, 50% de humedad relativa) antes de determinar el grado del encolado.

- 10 Para determinar el grado del encolado de los papeles encolados superficialmente, se determinaron los valores Cobb60 y Cobb120 de acuerdo con DIN 53 132. El valor Cobb60 se define como la absorción de agua de la hoja de papel en g/m² después del contacto con el agua y un tiempo de contacto de 60 seg (o 120 seg en el caso del valor Cobb120). Cuanto menor es el valor Cobb, mejor será el efecto de encolado de la dispersión que se utilice. Los resultados de la prueba se resumen en la siguiente tabla:

Valores de encolado:

	Valor Cobb60 [g/m ²]			Valor Cobb 120 [g/m ²]
	0,6	0,8	1,1	1,1
Dispersión 1	42	29	28	37
Dispersión 2	36	30	24	38
Dispersión 3	47	33	30	46
Dispersión 4	47	32	27	29
Dispersión 5	38	29	24	36
Dispersión 6	38	30	25	34
Dispersión 7	120	30	29	46
Dispersión 8	53	36	28	41
Dispersión 9	74	36	29	38
Dispersión 10	48	29	28	40
Dispersión 11	58	35	29	42
Dispersión 12	41	30	28	45
Dispersión 13	48	40	26	53
Dispersión 14	92	32	29	40
Dispersión 15	45	34	27	102

ES 2 656 540 T3

Dispersión 16	52	29	25	37
Dispersión 17	30	25	19	34
Dispersión 18	36	30	26	40
Dispersión 19	28	25	22	37

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido que se puede obtener por polimerización en emulsión de monómeros con insaturaciones etilénicas en presencia de un coloide protector catiónico o anfotérico, donde se sigue el siguiente procedimiento: primero preparar el coloide protector catiónico o anfotérico por polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de por lo menos un primer iniciador de polimerización en un solvente orgánico, en un reactor presurizado a una presión de por lo menos 1720 kPa y a una temperatura de por lo menos 170°C, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina, para proveer una resina, luego combinar la resina, con un ácido y agua, para formar el coloide protector catiónico o anfotérico, luego de eso, llevar a cabo una polimerización en emulsión introduciendo una mezcla de monómeros en un medio acuoso que contiene dicho coloide protector catiónico o anfotérico y por lo menos un segundo iniciador de polimerización, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero insoluble en agua con insaturación etilénica.
- 10 2. La dispersión de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con la reivindicación 1, donde la resina se puede obtener por polimerización de
- 15 (a) entre 0,1 y 99,9% en peso de por lo menos un monómero aromático con insaturación etilénica,
- (b) entre 0,1 y 99,9% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina;
- (c) entre 0 y 5% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que comprende un grupo ácido, y
- 20 (d) entre 0 y 20% en peso de por lo menos un monómero no iónico, con insaturación etilénica diferente de (a),
- donde la suma de (a) + (b) + (c) + (d) da el 100% en peso,
3. La dispersión de polímero catiónico o anfotérico finamente dividida de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la resina se puede obtener por polimerización de
- 25 (a) entre 40 y 90% en peso de por lo menos un estireno opcionalmente sustituido,
- (b) entre 10 y 60% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina;
- (c) entre 0 y 5% en peso de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que comprende un grupo ácido, y
- 30 (d) entre 0 y 20% en peso de por lo menos un monómero no iónico, con insaturación etilénica diferente de (a),
- donde la suma de (a) + (b) + (c) + (d) da el 100% en peso,
4. La dispersión de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la resina se puede obtener por polimerización de
- 35 (a) entre 40 y 90% en peso de estireno;
- (b) entre 10 y 60% en peso de por lo menos un compuesto que se puede seleccionar entre N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
- (c) entre 0 y 5% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- (d) entre 0 y 5% en peso de acrilato de estearilo.
- 40 5. La dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en la etapa de polimerización en emulsión, la mezcla de monómeros comprende
- (i) entre 0 y 99,9% en peso de por lo menos un monómero aromático con insaturación etilénica,

(ii) entre 0,1 y 100% en peso de por lo menos un éster de un ácido carboxílico con insaturación etilénica,

(iii) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un éster vinílico de un ácido C₁ a C₁₈ carboxílico lineal o ramificado y

5 (iv) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un monómero no iónico o aniónico con insaturación etilénica diferente de (i), (ii) y (iii),

donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) es el 100% en peso.

6. La dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en la etapa de polimerización en emulsión, la mezcla de monómeros comprende

10 (i) entre 0 y 50% en peso, preferiblemente entre 0 y 29% en peso, de por lo menos un estireno opcionalmente sustituido,

(ii) entre 50 y 100% en peso de por lo menos un (met)acrilato de C₁ a C₁₈ alquilo;

(iii) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un éster vinílico de un ácido C₁ a C₁₈ carboxílico lineal o ramificado y

15 (iv) entre 0 y 30% en peso de por lo menos un monómero no iónico o aniónico con insaturación etilénica diferente de (i), (ii) y (iii),

donde la suma de (i) + (ii) + (iii) + (iv) es el 100% en peso.

7. La dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en la etapa de polimerización en emulsión la mezcla de monómeros comprende:

20 (i) entre 0 y 50% en peso, preferiblemente entre 0 y 29% en peso, de estireno;

(ii) entre 50 y 100% en peso, preferiblemente entre 71 a 100% en peso de acrilato de n-butilo, acrilato de ter-butilo o mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de ter-butilo en una proporción en peso de entre 3:1 y 1:3,

25 (iv) entre 0 y 30% en peso de por lo menos uno de acrilato de 2-etilhexilo o ácido acrílico.

Donde la suma de (i) + (ii) + (iv) suma el 100% en peso

8. La dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de entre 0,1 y 5% en peso de por lo menos un regulador de la polimerización.

30 9. La dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la polimerización de la mezcla de monómeros para formar la resina y la polimerización en emulsión para formar dicha dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido se llevan a cabo por separado en recipientes de reacción diferentes.

35 10. Un proceso para preparar una dispersión acuosa de polímero catiónico o anfotérico finamente dividido por polimerización en emulsión de un monómero con insaturaciones etilénicas en presencia de un coloide protector catiónico o anfotérico, donde se sigue el procedimiento de preparar primero el coloide protector catiónico o anfotérico por polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de por lo menos un primer iniciador de polimerización en un solvente orgánico, en un reactor presurizado a una presión de por lo menos 1720 kPa y a una temperatura de por lo menos 170°C, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina, para proveer una resina, luego combinar la resina con un ácido y agua para formar el coloide protector catiónico o anfotérico, luego de eso, llevar a cabo una polimerización en emulsión introduciendo una mezcla de monómeros en un medio acuoso que contiene dicho coloide protector catiónico o anfotérico y por lo menos un segundo iniciador de polimerización, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero insoluble en agua con insaturación etilénica.

45 11. Un coloide protector catiónico o anfotérico que se puede obtener por polimerización de una mezcla de

- 5 monómeros en presencia de por lo menos un primer iniciador de polimerización en un solvente orgánico, y que se lleva a cabo en un reactor presurizado a una presión de por lo menos 1720 kPa y a una temperatura de por lo menos 170°C, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina, para proveer una resina, luego combinar la resina con un ácido y agua para formar el coloide protector catiónico o anfotérico.
- 10 12. Un proceso para hacer un coloide protector catiónico o anfotérico por el procedimiento de polimerizar una mezcla de monómeros en presencia de por lo menos un primer iniciador de polimerización en un solvente orgánico, que se lleva a cabo en un reactor presurizado a una presión de por lo menos 1720 kPa y a una temperatura de por lo menos 170°C, donde dicha mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero con insaturación etilénica que porta un grupo amina, para proveer una resina, y luego combinar la resina con un ácido y agua para formar el coloide protector catiónico o anfotérico.
13. El uso de las dispersiones acuosas de polímeros catiónicos o anfotéricos finamente divididos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o preparadas por el proceso de la reivindicación 10, como agentes de encolado para papel, cartón y cartulina.