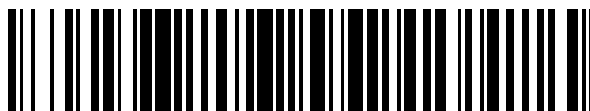


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 843**

51 Int. Cl.:

<b>D21H 21/16</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/07</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/16</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/17</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/37</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/55</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/56</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/15</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/34</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2014 PCT/IB2014/059202**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14132175**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2014 E 14757478 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2961886**

54 Título: **Emulsión acuosa de un agente de encolado**

30 Prioridad:

**01.03.2013 US 201361771099 P**  
**01.03.2013 EP 13157373**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAUFE, INGRID;**  
**MÖLLER, KLAUS y**  
**KURUCZ, ATTILA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 691 843 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

Emulsión acuosa de un agente de encolado

5 La presente invención se relaciona con un método para preparar agentes de encolado de emulsiones acuosas útiles en procesos de fabricación de papel. El método emplea una dispersión acuosa de un polímero soluble en agua de unidades de N-vinilformamida y/o Nvinilacetamida. La presente invención se relaciona además con emulsiones acuosas de agente de encolado obtenibles mediante dicho método. Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de una dispersión acuosa de un polímero soluble en agua de unidades de Nvinilformamida y/o N-vinilacetamida para preparar emulsiones acuosas de agente de encolado.

10 El encolado se usa durante una fabricación para impartir un grado de carácter hidrófobo al papel con el fin de reducir la tendencia del papel seco de absorber el líquido acuoso. Es práctica común emplear agentes de encolado, tales como anhídridos alquenilsuccínicos, durante la fabricación de papel para obtener papel encolado. Los agentes de encolado son sustancias hidrófobas y, por lo tanto, generalmente se añaden como emulsiones acuosas. Tales emulsiones acuosas de agentes de encolado se pueden emplear para encolado del motor (a menudo denominado encolado interno) o encolado superficial.

15 Es una práctica común estabilizar emulsiones acuosas de agentes de encolado, tales como anhídridos alquenilsuccínicos, con almidón catiónico o con emulsificantes aniónicos. Generalmente, el almidón catiónico funciona como un coloide protector para ayudar a prevenir la desestabilización del agente de encolado de fase dispersa en la emulsión.

20 El documento WO 2004/022847 divulga el uso de polímeros que comprenden unidades de vinilamina como promotores para el encolado de motor del papel. Por ejemplo, se describen allí dispersiones acuosas que comprenden estearildiceteno, almidón catiónico y polivinilamina.

25 El documento WO 2004/059082 se relaciona con una composición de encolado acuosa que comprende (a) una emulsión que contiene un componente de anhídrido alquenil succínico suspendido en una solución de polímero acuosa, y (b) un segundo componente seleccionado del grupo que consiste en almidones catiónicos, almidones aniónicos, polímeros solubles en agua, agua y mezclas de los mismos, en los que el componente de anhídrido alquenil succínico está suficientemente diluido para permitir que la composición de encolado imparta propiedades de encolado útiles a un sustrato fibroso.

30 El documento WO 98/50630 describe un proceso para la producción de papel, cartón y cartulina que implica el drenaje de un material de papel que contiene sustancias interferentes en la presencia de un agente de fijación que es un producto de reacción preparado por reacción y polímero que contiene amino- o amonio- seleccionado del grupo que consiste en un polímero que contiene unidades de vinil amina, una polialquilen poliamina, una poliamido amina, un cloruro de polidialil dimetil amonio, un polímero que contiene unidades dialquil amino alquilacrilamida o unidades de dialquil amino metacrilamida, una polialilamina y un condensado de dicianidamidaformaldehído, con un agente de encolado reactivo para papel en una proporción en peso de polímero a agente de encolado reactivo en el intervalo de 35 15,000: 1 a 1: 5.

40 El documento WO 97/05330 revela un método en la fabricación de papel para mejorar la eficiencia de encolado del anhídrido alquenil succínico que comprende la adición a este de un polímero catiónico sintético que es reactivo con dicho anhídrido. En una realización preferida, el polímero catiónico es un copolímero de aproximadamente 50 a aproximadamente 99% en moles de alcohol vinílico y aproximadamente 50 a aproximadamente 1% en moles de vinil amina. De acuerdo con otra realización preferida, el polímero catiónico es un copolímero de aproximadamente 20 a aproximadamente 90% en moles de acrilamida y aproximadamente 80 a aproximadamente 10% en moles de vinil mina.

45 El documento WO 03/106767 define una composición de encolado acuosa que comprende una emulsión acuosa de ASA en la que el ASA incorpora un máximo de 1% en peso de residuos poliméricos. Se indica que el destilado de ASA puede emulsificarse en agua junto con un estabilizador de almidón. Los ejemplos de estabilizadores adecuados indicados incluyen almidón catiónico y aniónico, una poli(acrilamida) catiónica u otro polímero catiónico.

El documento DE 10 2011 101232 se refiere a un proceso de agentes de encolado emulsificantes para la fabricación de papel en el que el agente de encolado se emulsifica junto con un polímero que comprende monómeros de vinil amina.

50 El documento US 2011/0146926 divulga una composición de encolado de papel estable que comprende una dispersión de dímero de ceteno y se divulga un polímero que contiene vinil amina con pH ajustado. Se divulga el método de preparación de la composición de encolado estable y un método para usar la composición de encolado estable.

55 El documento GB 2268758 describe la mejora de la resistencia en húmedo del papel mediante la adición en seco o en húmedo de un poli(vinil alcohol) funcional de amina y un encolado reactivo de celulosa que es un éster o anhídrido cíclico de 4 o 5 miembros que tiene uno o más sustituyentes alquilo o alquenilo de 4 o más átomos de carbono y que

tienen al menos 8 átomos de carbono en estos sustituyentes. El polímero funcional de amina es preferiblemente un copolímero hidrolizado de vinil acetato y N-vinil formamida o acetamida y el encolado reactivo de celulosa es preferiblemente un dímero de alquil ceteno o un anhídrido alquenil succínico.

5 El documento US 2008/0041546 describe un encolado de papel que comprende una dispersión acuosa estable de encolado reactivo, de 5 a 100% en peso, con base en el encolado reactivo, de un polímero que contiene nitrógeno sustancialmente lineal que tiene al menos 3 mmol/g de átomos de nitrógeno básicos, y se describe de 1 a 50% en peso de almidón catiónico que tiene un grado de sustitución de al menos 0.05. La referencia indica que el encolado del papel tiene un buen efecto de encolado y una viscosidad estable.

10 El documento US 2007/0167558 divulga dispersiones acuosas de encolados reactivos que comprenden polímeros catiónicos que comprenden unidades de vinilamina como coloide protector, donde el coloide protector comprende menos de 0.0001% en peso, con base en el coloide protector, de dicetenos. Esta referencia describe que es un objeto de la presente invención proporcionar dispersiones acuosas de encolados reactivos, cuyas dispersiones se mejoran en comparación con la técnica anterior, son simples de preparar y tienen una mayor tasa de desarrollo del encolado y una estabilidad de almacenamiento suficiente.

15 Sin embargo, a menudo es difícil formar una emulsión estable de agentes de encolado, particularmente de anhídridos alquenil succínicos. Incluso con polímeros catiónicos, que incluyen polímeros convencionales de polímeros de vinil amina, a menudo es difícil formar consistentemente y de forma fiable emulsiones acuosas estables de agentes de encolado, que incluyen anhídridos alquenilsuccínicos.

20 Los inventores de la presente invención han descubierto que pueden lograrse mejoras en la estabilidad cuando se aplican determinadas dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua de unidades de N-vinilformamida y/o N-vinilacetamida antes durante o después de la emulsificación del agente de encolado en un líquido acuoso.

La presente invención se relaciona con un método para preparar una emulsión acuosa de un agente de encolado para su uso en un proceso de fabricación de papel, cartón o cartulina que comprende,

emulsificación del agente de encolado en un líquido acuoso,

25 en el que una dispersión acuosa de un polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida se agrega al agente de encolado o el líquido acuoso antes, durante o después de la emulsificación,

en el que la dispersión contiene, con base en 100 partes en peso de agua,

(A) desde 10 a 50 partes en peso de un polímero soluble en agua que contiene unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida, y

30 (B) desde 5 a 40 partes en peso de al menos un dispersante polimérico,

en el que la emulsión acuosa de agente de encolado contiene desde 1 a 50% en peso de agente de encolado, con base en el peso total de la emulsión,

y la dosificación de polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está entre 20 y 90% en peso, con base en el peso del agente de encolado,

35 en la que las unidades de N-vinilformamida y/o unidades de vinilacetamida del polímero (A) se han convertido parcialmente en un polímero que contiene unidades de vinil amina por hidrólisis,

en que la hidrólisis de la N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está en una extensión desde 1 a 40% sobre una base molar, en la que el polímero (A) tiene una masa molar promedio  $M_w$  de al menos 1 millón de DALTONS.

40 La invención también se relaciona con la emulsión acuosa de un agente de encolado para uso en un proceso de fabricación de papel, cartón o cartulina obtenible mediante el método mencionado anteriormente.

La invención se relaciona adicionalmente con el uso de una dispersión acuosa de un polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida para la preparación de una emulsión acuosa de un agente de encolado,

en el que la dispersión contiene, con base en 100 partes en peso de agua,

45 (A) desde 10 a 50 partes en peso de un polímero soluble en agua que contienen unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida, y

(B) desde 5 a 40 partes en peso de al menos un dispersante polimérico,

en el que la emulsión acuosa de agente de encolado contiene desde 1 a 50% en peso de agente de encolado, con base en el peso total de la emulsión,

y la dosificación de polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está entre 20 y 90% en peso, con base en el peso del agente de encolado,

en la que las unidades de N-vinilformamida y/o unidades de vinilacetamida del polímero (A) se han convertido parcialmente en un polímero que contiene unidades de vinil amina por hidrólisis,

- 5 en que la hidrólisis de la N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está en una extensión desde 1 a 40% sobre una base molar,

en la que el polímero (A) tiene una masa molar promedio  $M_w$  de al menos 1 millón de DALTONS.

- 10 El agente de encolado puede ser cualquier agente de encolado adecuado. Aunque se pueden emplear encolados tales como colofonia, deseablemente el agente de encolado es un agente de encolado reactivo. Al reaccionar el agente de encolado, se pretende indicar que el agente de encolado es reactivo con la celulosa.

- 15 Encolados reactivos adecuados para el nuevo método de preparación de emulsiones de encolado son, por ejemplo, dímeros de alquil  $C_{12}$  a  $C_{22}$  ceteno, anhídridos alquil  $C_6$  a  $C_{30}$  o alquenil  $C_6$  a  $C_{30}$  succínicos, isocianatos de alquilo  $C_{12}$  a  $C_{36}$  y/o isocianatos orgánicos, tales como dodecil isocianato, octadecil isocianato, tetradecil isocianato, hexadecil isocianato, eicosil isocianato y decil isocianato. Preferiblemente, los encolados de motor usados son dímeros de alquilceteno y anhídridos de alquilo o alquenilsuccínicos de cadena larga.

Ejemplos de dímeros de alquilceteno son tetradecilceteno, estearildiceteno, laurildiceteno, palmitildiceteno, oleildiceteno, behenildiceteno o mezclas de los mismos. Alquildicetenos que tienen diferentes grupos alquilo, tal como estearilpalmitildiceteno, behenilsteardiceteno, beheniloleildiceteno o palmitilbehenildiceteno, también son adecuados.

Los agentes de encolado preferidos son anhídridos alquilsuccínicos y anhídridos alquenilsuccínicos.

- 20 Los anhídridos alquenilsuccínicos se describen en detalle, por ejemplo, en los documentos US 3,102,064, EP-A 0 609 879 y EP-A 0 593 075. Todos los anhídridos alquenilsuccínicos que se han descrito hasta la fecha en la bibliografía como encolados para papel son adecuados de acuerdo con la invención como sustancia activa, sola o en combinación con alquildicetenos. Los anhídridos alquilsuccínicos adecuados comprenden un radical alquilo que tiene al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente un radical de olefina  $C_{14}$  a  $C_{24}$ , en el grupo alquilo. Los anhídridos alquenilsuccínicos particularmente preferidos comprenden de 16 a 22, en general de 16 a 18, átomos de carbono en el grupo alquenilo. Pueden comprender grupos alquenilo lineales, adicionalmente insaturados o ramificados. Los anhídridos alquenilsuccínicos se pueden obtener, por ejemplo, a partir de  $\alpha$ -olefinas, que se isomerizan en primer lugar. Se obtiene una mezcla de diferentes isómeros, que luego se hace reaccionar con anhídrido maleico mediante una reacción eno para dar anhídridos succínicos. Los anhídridos alquenilsuccínicos se preparan de acuerdo con el documento EP-A 0 593 075 por reacción de oligómeros de propileno o n-butileno con anhídrido maleico. Ejemplos de este grupo de encolados reactivos son anhídrido decensilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido octenilsuccínico y anhídrido n-hexadecenilsuccínico. El anhídrido succínico isomérico individual puede tener diferentes efectos de encolado. Por lo tanto, por ejemplo, los anhídridos 2- y 3-hexadecenil-succínicos no son tan efectivos como encolados del motor como los anhídridos isoméricos 4-, 5-, 6-, 7- y 8-hexadecenilsuccínicos.

- 35 Las emulsiones acuosas de agente de encolado contienen de 1 a 50% en peso, con base en el peso total de la emulsión, de agentes de encolado. Por ejemplo, las emulsiones tienen un contenido de 1 a 50, preferiblemente de 5 a 35% en peso, con base en el peso total de la emulsión, de alquil  $C_{12}$  a  $C_{22}$  dicetenos. Con el uso de anhídridos alquil  $C_6$  a  $C_{30}$  o alquenil  $C_6$  a  $C_{30}$  succínicos, el contenido de los mismos es, por ejemplo, de 1 a 25, tal como de 1 a 20% en peso con base en el peso total de la emulsión, por ejemplo, 1 a 10%, preferiblemente 1 a 5%, típicamente 2 a 3% en peso con base en el peso total de emulsión.

- 40 En algunos casos, el agente de encolado puede contener compuestos adicionales, por ejemplo, almidón o almidón catiónico. A menudo, los agentes de encolado de anhídrido alquil succínico o anhídrido alquenil succínico contienen almidón o almidón catiónico. Usualmente, cuando el agente de encolado se emulsiona en el líquido acuoso, el almidón o almidón catiónico se disolvería en el líquido acuoso. Típicamente, tales emulsiones de agente de encolado contendrían almidón o almidón catiónico en una cantidad inferior al 10% y a menudo entre 2 y 4% en peso de la emulsión total del agente de encolado.

Las emulsiones acuosas de agentes de encolado para los fines de la presente invención son todas sistemas de dos fases y multifase, tales como dispersiones y emulsiones en las que el agente de encolado está en una fase dispersa dentro de una fase acuosa continua.

- 50 La emulsificación del agente de encolado se puede lograr usando un equipo y procedimientos convencionales usados típicamente para producir emulsiones acuosas de agentes de encolado. La dispersión acuosa de un polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida se puede diluir mediante la adición de agua a una concentración de entre 0.75 y 3%, con base en polímero seco. El pH de este polímero diluido puede ser deseablemente entre 3 y 7. El polímero diluido se puede agregar con el agente de encolado, ya sea por separado o en conjunto, al equipo de emulsificación. Se conocen en la literatura numerosos sistemas para emulsificar líquidos para formar una emulsión. Los ejemplos incluyen mezcladores estáticos, dispositivos rotor-estator, homogeneizadores de alta presión,



Otros monómeros adecuados son, por ejemplo, los ésteres, amidas y nitrilos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente, por ejemplo metil acrilato, etil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, hidroxil etil acrilato, hidroxil propil acrilato, hidroxil butil acrilato, hidroxil etil metacrilato, hidroxil propil metacrilato, hidroxil butil metacrilato, hidroxil isobutil metacrilato, mono metil maleato, dimetil maleato, monoetil maleato, dietil maleato, 2-etil hexil acrilato, 2-etil hexil metacrilato, acrilamida, metacrilamida, N-dimetil acrilamida, N-tert butil acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dimetilamino etil acrilato, dietilamino etil acrilato, dimetil amino etil metacrilato, dietil amino etil metacrilato, y las sales de los últimos monómeros básicos mencionados con ácidos carboxílicos o ácidos minerales y los productos cuaternizados de los (met)acrilatos básicos.

Otros monómeros copolimerizables adecuados son además ácido acrilamido glicólico, ácido vinil sulfónico, ácido alil sulfónico, ácido met alil sulfónico, ácido estireno sulfónico, 3-sulfopropil acrilato, 3-sulfopropil metacrilato y ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico y monómeros que contienen grupos de ácido fosfónico, tales como ácido vinil fosfónico, ácido alil fosfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-fosfónico. Los monómeros que contienen grupos ácidos se pueden usar en la polimerización en la forma de grupos ácidos libres y parcialmente o completamente neutralizada con bases.

Los compuestos copolimerizables adecuados adicionales son N-vinilpirrolidona, N-vinil caprolactama, N-vinil imidazol, N-vinil-2-metil imidazol, cloruro de dialil amonio, vinil acetato, vinil propionato y estireno. Por supuesto, también es posible usar mezclas de dichos monómeros. Dichos monómeros cuando se polimerizan solos no dan polímeros solubles en agua, los polímeros que contienen unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida que contienen estos comonómeros como unidades polimerizadas solo en cantidades tales que los copolímeros son todavía solubles en agua. En contraste con las emulsiones de polímero de agua en aceite, no se requieren solventes orgánicos para las dispersiones acuosas. Se sabe por la técnica anterior que las soluciones concentradas de sales inorgánicas son un medio convencional para la preparación de dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua. Como un resultado, las dispersiones conocidas tienen una carga de sal muy alta. Las dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua usados en el método de la presente invención tienden a estar virtualmente libres de sal en comparación con las dispersiones convencionales de polímeros solubles en agua.

Las dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua de unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida empleadas en el método de la presente invención tienen preferiblemente un alto contenido de polímero y preferiblemente contienen polímeros que tienen masas molares altas en combinación con baja viscosidad. Las masas molares de los polímeros que contienen unidades de vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida son, por ejemplo, 1,000,000 DALTONS a 5,000,000 DALTONS, tales como 2,000,000 DALTONS a 3,000,000 DALTONS.

Las masas molares de los polímeros de unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida se pueden caracterizar con la ayuda de los valores K de acuerdo con Fikentscher. Los valores de K son de hasta 300 y preferiblemente en el intervalo de 130 a 180. De los experimentos de dispersión de la luz, se deduce que un valor de K de 250 corresponde a una masa molar promedio de aproximadamente 7 millones de daltons.

Los valores K deben determinarse de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13 (1932), 58-64 y 71-74, en solución acuosa a 25°C y una concentración que depende del intervalo de valores K, de 0.1 a 5% en peso. La viscosidad de la dispersión se puede medir, por ejemplo, en cada caso en un viscosímetro Brookfield usando un husillo no. 4 a 20 rpm y a 20 ° C.

El dispersante polimérico (B) puede contener al menos un grupo funcional seleccionado de grupos éter, hidroxilo, carboxilo, sulfona, éster de sulfato, amino, imino, amino terciario y/o amonio cuaternario. Ejemplos de tales compuestos son: carboximetilcelulosa, almidón y derivados de almidón solubles en agua, ésteres de almidón, xantatos de almidón, xantogenatos de almidón, acetatos de almidón, dextrano, polialquilen glicoles, polivinil acetato, polivinil alcohol, polivinilpirrolidona, polivinil piridina, polietilenimina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida y cloruro de polidialil dimetil amonio.

Puede ser posible que el dispersante (B) también pueda proporcionar ciertos beneficios funcionales en la formación y estabilidad de la emulsión de encolado.

Las dispersiones acuosas de unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida se pueden preparar de acuerdo con las enseñanzas del documento US 2006 116448.

Al eliminar los grupos formilo de los polímeros que contienen unidades de N-vinilformamida y al eliminar el grupo CH<sub>3</sub>-CO- de los polímeros que contienen unidades de N-vinilacetamida, se forman en cada caso polímeros que contienen unidades de vinil amina. La eliminación puede efectuarse parcialmente o completamente. Si la hidrólisis se lleva a cabo en la presencia de ácidos, las unidades de vinil amina de los polímeros están presentes como sales de amonio. La hidrólisis también se puede llevar a cabo con la ayuda de bases, o ejemplos de hidróxidos metálicos, en particular hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Preferiblemente, se usa hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. En casos particulares, la hidrólisis también se puede llevar a cabo con la ayuda de amoníaco o aminas. En el caso de la hidrólisis en presencia de bases, las unidades de vinil amina están presentes en forma de bases libres.

Los agentes de hidrólisis adecuados son preferiblemente ácidos minerales, tales como haluros de hidrógeno, que pueden usarse en forma gaseosa o como una solución acuosa. Preferiblemente se usan ácido clorhídrico concentrado,

ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácidos fosfóricos y orgánicos, tales como ácidos carboxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, y ácido sulfónico alifático o aromático. Por ejemplo, se requieren de 0.05 a 2, en particular de 1 a 1.5, de equivalentes molares de ácido por equivalente de grupos formilo en los polímeros que contienen unidades polimerizadas de N-vinilformamida. La hidrólisis de las unidades de N-vinilformamida tiene lugar de manera significativamente más rápida que la de los polímeros que tienen unidades de N-vinilacetamida. Si los copolímeros de las vinilcarboxamidas adecuadas con otros comonómeros se someten a la hidrólisis, las unidades de comonómero contenidas en el copolímero también pueden modificarse químicamente. Por ejemplo, las unidades de vinil alcohol se forman a partir de unidades de acetato de vinilo. En la hidrólisis, las unidades de ácido acrílico se forman a partir de unidades de metil acrilato, y las unidades de acrilamida o ácido acrílico se forman a partir de unidades de acrilonitrilo. La hidrólisis de las unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida de los polímeros (A) se puede llevar a cabo en una extensión preferiblemente de 5 a 30%, más preferiblemente de 5 a 20%, por ejemplo, entre 10 y 20% .

El polímero soluble en agua (A) con o sin hidrólisis de unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está deseablemente en la forma de partículas en la dispersión acuosa. Adecuadamente, el diámetro de partícula puede estar entre 50 nm y 10 µm, por ejemplo 50 nm a 2 µm, tal como 100 a 700 nm. Preferiblemente, el diámetro de partícula está entre 1 y 10 µm.

**Ejemplo 1**

Emulsificación de anhídrido alquencil succínico (ASA) en un laboratorio

Prueba 1

Una mezcla que contenía 37.5 g de Polymin VT (polímero de dispersión acuosa que contenía unidades de vinil formamida (componente A) y que contenía un dispersante polimérico (componente B) suministrado por BASF) y 262 g de agua se agitó usando un mezclador doméstico (Osterizer Pulse Matic 10 fabricado por J Oster Company) ajustado a baja velocidad (nivel de velocidad 5) durante 1.5 min y luego se añadieron 50 g de ASA (Kemsize 220, suministrado por Sellukem) seguido de aumento de la velocidad al nivel 9 de ajuste de velocidad más alto durante 1 minuto. Finalmente, la velocidad de la licuadora doméstica se redujo al nivel 3 y luego se añadió agua para llevar la mezcla hasta un volumen de 1000 ml.

Prueba 2

Se repitió la Prueba 1 excepto que se usaron los siguientes componentes:

	ASA (Kemsize 220)	50 g
	Polymin VT	20 g
30	Agua	280 g

Prueba 3

Se repitió la Prueba 1 excepto que se usaron los siguientes componentes:

	ASA (Kemsize 220)	50 g
	Polymin VT	5 g
35	Agua	295 g

Prueba 4

Se repitió la Prueba 2 excepto que se usaron los siguientes componentes:

	ASA (Kemsize 220)	50 g
	Polymin VZ	20 g
40	Agua	280 g

La estabilidad de las emulsiones producidas en los ensayos se muestra en la Tabla 1

Tabla 1

Distribución del tamaño de partículas en micras a lo largo del tiempo(Malvern Mastersizer)
--

Prueba No	Inmediatamente		Después de aproximadamente 30 min	
	<50%	<90%	<50%	<90%
1	0.809	1.834	0.805	1.942
2	2.116	3.892	2.122	4.056
3	No estable	No estable	No estable	No estable
4	2.446	5.351	2.579	5.257

Los resultados muestran que se mantiene una buena estabilidad durante el período de 30 minutos.

**Ejemplo 2**

5 Se prepararon emulsiones acuosas de ASA (Kemsize 220) usando un polímero catiónico competidor, un almidón catiónico líquido con un DS de 0.035, o ya sea de Polymin VT (de acuerdo con la invención) o Polymin VZ (de acuerdo con la invención) en un método análogo al Ejemplo 1.

Tabla 2

Polímero catiónico empleado	Proporción de ASA: Polímero
Polímero competidor	1:1.5
Polymin VT	1:0.75
Polymin VT	1:0.4
Polymin VZ	1:0.75
Polymin VZ	1:0.4

10 Se prepararon hojas manuales de papel en tres series de datos separadas a partir de un material comercial de fabricación de papel que empleaba cada una de las emulsiones ASA como agente de encolado. Los valores de Cobb 60 se midieron y los resultados se muestran en la Figura 1. Los resultados de encolado de información mejoran con la disminución del valor de Cobb 60.

15 Se puede ver que, en general, los valores de Cobb 60 comparables para Polymin VT y Polymin VZ como polímero catiónico, con respecto a los valores de Cobb 60 de los productos de la competencia, los cuales se usan al menos a dos veces la dosificación de los productos de la invención.

**Ejemplo 3**

Se realizó una serie de emulsiones de ASA usando diferentes proporciones de ASA (Kemsize 220) y ya sea Polymin VT o Polymin VZ por un método análogo al Ejemplo 1 como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3

Emulsión No	Proporción de ASA : Polymin	Polímero de dispersión empleado
1	1:0.75	Polymin VT
2	1:0.5	Polymin VT



## ES 2 691 843 T3

3	1:0.3	Polymin VT
4	1:0.75	Polymin VZ
5	1:0.5	Polymin VZ
6	1:0.3	Polymin VZ

- 5 Se prepararon hojas de papel de una cuarta de 80 g/m<sup>2</sup> a partir de un material de papel celulósico (B19 Furnish) empleando un agente de retención cada una de las emulsiones como agentes de encolado inmediatamente después de la preparación de la emulsión y luego 60 minutos de la preparación de las emulsiones. El agente de retención fue Percol 8385 X y Polymin VT Polymix a una concentración de 0.22% y a una dosificación de 1.05 kg/tonelada. Las hojas de una cuarta fueron producidas y se usó un formador de hojas de mano (Rapid - Köthen). Se midieron los valores de Cobb 60 para cada hoja de papel preparada. Los resultados se muestran en las tablas 4 y 5.

Tabla 4 - Usar emulsiones inmediatamente después de la preparación

Emulsión	cantidad de dosificación de ASA l/h	cantidad de dosificación de Polymin	cantidad de dosificación de agua	Conc. de polímero en %	Coulter LS 230 D 50 [μm]	Coulter LS 230 D 90 [μm]	Cobb 60 (ap. 6-7% de humedad)	Cobb 60 seco
1	117	88.35	1182	7.5			33	23
2	117	58.9	1222	4.8	1.795	27.47	36	29
3	117	35.34	1253	2.8	2.584	33.3	38	21
4	117	88.35	1182	7.5	1.517	3.352	23	23
5	117	58.9	1222	4.8	2.317	22.19	21	18
6	117	35.34	1253	2.8	2.788	30.16	19	27

10

Tabla 5 - Usar emulsiones una hora después de la preparación

Emulsión	cantidad de dosificación de ASA l/h	cantidad de dosificación de Polymin	cantidad de dosificación de agua	Conc. de polímero en %	Coulter LS 230 D 50 [μm]	Coulter LS 230 D 90 [μm]	Cobb 60 (ap. 6-7% de humedad)	Cobb 60 seco
1	117	88.35	1182	7.5	1.257	2.115	33	23
2	117	58.9	1222	4.8	1.404	11.92	33	21
3	117	35.34	1253	2.8	2.291	22.35	41	36
4	117	88.35	1182	7.5	1.478	3.837	24	26
5	117	58.9	1222	4.8	1.617	3.959	30	27
6	117	35.34	1253	2.8	1.999	6.101	21	22

15

Para determinar el grado de encolado de los papeles encolados en la superficie, se determinó el valor de Cobb<sub>60</sub> de acuerdo con DIN EN 20 535. La absorción de agua de la hoja de papel en g/m<sup>2</sup> después del contacto con agua y un tiempo de contacto de 60 se define como el valor de Cobb<sub>60</sub>. Cuanto menor es el valor de Cobb<sub>60</sub>, mejor es el efecto de encolado de la dispersión utilizada.

Es evidente a partir de los resultados que se obtienen excelentes valores de Cobb 60 a partir de las emulsiones sin pérdida significativa de efecto incluso después de una hora.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una emulsión acuosa de un agente de encolado para uso en un proceso de fabricación de papel que comprende, emulsificar el agente de encolado en un líquido acuoso,
- 5 en el que una dispersión acuosa de un polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida se agrega al agente de encolado o el líquido acuoso antes, durante o después de la emulsificación,
- en el que la dispersión contiene, con base en 100 partes en peso de agua,
- (A) desde 10 a 50 partes en peso de un polímero soluble en agua que contienen unidades de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida, y
- (B) desde 5 a 40 partes en peso de al menos un dispersante polimérico,
- 10 en el que la emulsión acuosa de agente de encolado contiene desde 1 a 50% en peso de agente de encolado, con base en el peso total de la emulsión,
- y la dosificación de polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está entre 20 y 90% en peso, con base en el peso del agente de encolado,
- 15 en la que las unidades de N-vinilformamida y/o unidades de vinilacetamida del polímero (A) se han convertido parcialmente en un polímero que contiene unidades de vinil amina por hidrólisis,
- en que la hidrólisis de la N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está en una extensión desde 1 a 40% sobre una base molar,
- en la que el polímero (A) tiene una masa molar promedio  $M_w$  de al menos 1 millón de DALTONS.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el encolado reactivo es anhídrido alquenil succínico (ASA).
- 20 3. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el dispersante polimérico (B) se selecciona del grupo que consiste en carboximetilcelulosa, almidón soluble en agua, ésteres de almidón, xantatos de almidón, acetatos de almidón, dextrano, polialquilen glicoles, polivinil acetato, polivinil alcohol, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida y cloruro de polidialil dimetil amonio.
- 25 4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la dispersión contiene como componente (A) un homopolímero de N-vinilformamida.
5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que del 5 al 30% en moles de las unidades de N-vinilformamida y/o las unidades de vinilacetamida del polímero (A) se han convertido en unidades de vinil amina por hidrólisis.
- 30 6. Una emulsión acuosa de un agente de encolado obtenible por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Uso de una dispersión acuosa de un polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida para la preparación de una emulsión acuosa de un agente de encolado,
- en el que la dispersión contiene, con base en 100 partes en peso de agua,
- 35 (A) desde 10 a 50 partes en peso de un polímero soluble en agua que contienen unidades de N-vinilformamida y/o unidades de Nvinilacetamida y que tienen un encolado de partícula de 1 a 10  $\mu$ m, y
- (B) desde 5 a 40 partes en peso de al menos un dispersante polimérico,
- en el que la emulsión acuosa de agente de encolado contiene desde 1 a 50% en peso de agente de encolado, con base en el peso total de la emulsión,
- 40 y la dosificación de polímero soluble en agua de N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está entre 20 y 90% en peso con base en el peso del agente de encolado,
- en la que las unidades de N-vinilformamida y/o unidades de vinilacetamida del polímero (A) se han convertido parcialmente en un polímero que contiene unidades de vinil amina por hidrólisis,
- en que la hidrólisis de la N-vinilformamida y/o unidades de N-vinilacetamida está en una extensión desde 1 a 40% sobre una base molar,
- 45 en la que el polímero (A) tiene una masa molar promedio  $M_w$  de al menos 1 millón de DALTONS.

Figura 1

