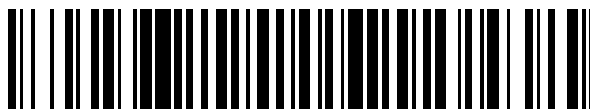


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 256**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01)
C09C 1/42 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2009** **PCT/EP2009/066010**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010** **WO10063658**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2009** **E 09763938 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 2373745**

54 Título: **Suspensiones acuosas de cargas finamente divididas, procedimiento para su preparación y su uso para la fabricación de papeles que contienen cargas**

30 Prioridad:

03.12.2008 EP 08170590

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

31.10.2019

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

NIEBERLE, JÖRG y
ESSER, ANTON

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 729 256 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

Suspensiones acuosas de cargas finamente divididas, procedimiento para su preparación y su uso para la fabricación de papeles que contienen cargas

5 La invención se refiere a suspensiones acuosas de cargas finamente divididas que están recubiertas al menos parcialmente con polímeros, procedimientos para su preparación y su uso como aditivo para pulpa de papel en la fabricación de papel que contiene cargas, cartón que contiene cargas y cartulina que contiene cargas con alta resistencia en seco.

10 En la fabricación de papeles que contienen cargas, la suspensión de cargas se añade a la suspensión de fibras antes de que se transfiera al formador de la máquina de papel. A la suspensión de carga/fibra se añaden generalmente agentes de retención o un sistema de agentes de retención para retener tanta carga como sea posible en la hoja de papel. La adición de la carga al papel permite al fabricante de papel alcanzar numerosas mejoras de las propiedades de la hoja. A estas pertenecen propiedades como la opacidad, blancura, háptica e imprimibilidad.

15 Cuando además la carga es más barata que la fibra, la adición o el aumento de adición de carga puede conducir a una reducción de la proporción de fibra y, por tanto, a una reducción en los costes de fabricación del papel. Los papeles que contienen cargas o los papeles con contenido de cargas especialmente alto se pueden secar más rápidamente que los papeles que no contienen cargas o que los papeles con bajo contenido de cargas. Como consecuencia de esto, la máquina de papel puede funcionar más rápido y con menor consumo de vapor de vapor, que aumenta tanto la productividad como también reduce los costes.

20 Sin embargo, la adición de cargas a la suspensión de fibras también trae consigo desventajas que solo se pueden compensar parcialmente mediante la adición de adyuvantes de papel adicionales. Para un gramaje dado hay límites referentes a la cantidad de carga que se puede utilizar. Las propiedades de resistencia del papel son normalmente los parámetros más importantes que limitan la cantidad de cargas en el papel. También pueden desempeñar aquí una función otros factores, como la retención de cargas, el drenaje de la suspensión de pulpa de papel, así como una necesidad eventualmente alta de productos químicos en la retención y el encolado.

25 Las propiedades de pérdida de resistencia de los papeles se pueden compensar en algunos casos completa o parcialmente mediante la utilización de agentes de resistencia en seco y en húmedo. A este respecto, una manera de proceder habitual es la adición de almidón catiónico como agente de resistencia en seco a la pulpa de papel. Igualmente se utilizan agentes de resistencia en seco y en húmedo sintéticos, por ejemplo, basados en poliacrilamidas catiónicas o aniónicas. Sin embargo, en la mayoría de los casos, están limitados la cantidad añadida y el efecto de consolidación. Asimismo, también está limitado el efecto de compensación con referencia a la pérdida de resistencia por el aumento de cargas y también el aumento de cargas que en general se puede realizar. Además, no todas las propiedades de resistencia aumentan en la misma medida y en algunos casos en realidad solo insuficientemente mediante la utilización de agentes de resistencia en seco. Un ejemplo importante de esto es la resistencia al rasgado que se influye solo insignificadamente mediante la utilización de almidón o agentes de resistencia en seco sintéticos en comparación con otros parámetros de resistencia. El aumento del contenido de cargas en el papel tiene generalmente, por el contrario, una gran influencia negativa en la resistencia al rasgado.

30 Propiedades importantes adicionales son el espesor, así como la rigidez del papel. El aumento del contenido de cargas conduce, en caso del mismo gramaje, a un aumento en la densidad del papel y a una disminución del espesor de la hoja de papel. Esto último conduce a una disminución considerable de la rigidez del papel. Esta disminución de la rigidez del papel no se puede compensar en muchos casos únicamente mediante la utilización de agentes de resistencia en seco. Frecuentemente se necesitan medidas adicionales como, por ejemplo, la reducción de la presión mecánica en la sección de la prensa en las lustradoras, en calandrias o en la sección de secado de la máquina de papel. Esto último compensa completa o parcialmente la pérdida de espesor por el aumento de cargas.

40 En el documento de patente WO-A-03/074786 se dan a conocer suspensiones acuosas de cargas finamente divididas que están recubiertas al menos parcialmente con polímeros. En el caso de estos polímeros se trata de aglutinantes para colores de revestimiento de papel cuya temperatura de transición vítrea se encuentra en el intervalo de -40 a +50 °C y preferiblemente se encuentra por debajo de 6 °C. El aglutinante usado en los ejemplos presenta una temperatura de transición vítrea de 5 °C.

45 A partir de la solicitud europea no publicada con el número de solicitud 08159619.9 se conocen suspensiones acuosas de cargas finamente divididas que están recubiertas al menos parcialmente con látex aniónicos con una temperatura de transición vítrea de -5 a -50 °C.

También en la solicitud europea no publicada con el número de solicitud 08159631.4 se dan a conocer suspensiones acuosas de cargas finamente divididas que están recubiertas al menos parcialmente con látex aniónicos que contienen incluidos por polimerización al menos un monómero que contiene grupos ácido fosfónico y/o fosfórico.

55 El documento de patente WO 03/087472 A1 describe una composición para su uso en la fabricación de papel que comprende granos de almidón hinchados y un látex en un vehículo acuoso. En el documento de patente DE 198 21 089 A1 se da a conocer un procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas de cargas

finamente divididas que están recubiertas al menos parcialmente con polímeros para la preparación de papeles que contienen cargas, en el que la suspensión acuosa se mezcla en ausencia de agentes de resistencia catiónicos para papel con al menos un agente de encolado polimérico en forma de una dispersión acuosa. El documento WO 2005/012637 A1 se refiere a una composición acuosa que comprende por lo menos una carga finamente dividida y por lo menos un copolímero soluble en agua.

La invención se basó en el objetivo de poner a disposición suspensiones acuosas de cargas finamente divididas adicionales que, en la fabricación del papel, en comparación con las suspensiones conocidas, dieran papeles con una longitud de rotura e imprimibilidad mejoradas. Además, los papeles fabricados según el procedimiento según la invención deberán presentar un alto contenido de cargas y alta resistencia en seco.

El objetivo se alcanza según la invención con suspensiones acuosas de cargas finamente divididas que están recubiertas al menos parcialmente con látex aniónicos, caracterizado por que las suspensiones se pueden obtener mediante tratamiento de las suspensiones acuosas de cargas finamente divididas con una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico que contiene incorporado por polimerización al menos un monómero que contiene grupos ácido fosfónico y/o fosfórico, y al menos un almidón degradado que presenta un peso molecular medio Mw de 1.000 a 65.000.

Las suspensiones acuosas según la invención contienen, por ejemplo, 1 a 70 % en peso, preferiblemente 5 a 50 % en peso, con especial preferencia 10 a 40 % en peso, de al menos una carga finamente dividida. La cantidad de dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado asciende, por ejemplo, a 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, con especial preferencia 0,2 a 3 % en peso, de proporción de sólidos de la dispersión acuosa referida a la carga. A este respecto, la relación entre látex aniónico y almidón degradado asciende a, por ejemplo, 30 : 1 a 1 : 1, preferiblemente 10 : 1 a 1 : 1 y con especial preferencia 5 : 1 a 1 : 1.

Además, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas, en el que a una suspensión acuosa de al menos una carga finamente dividida se añade 0,01 a 10 % en peso de una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado, la proporción de sólidos de la dispersión referida a carga, o la suspensión acuosa de al menos una carga finamente dividida se introduce en una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado y se mezclan los constituyentes respectivamente.

Es otro objeto de la invención el uso de las suspensiones acuosas anteriormente descritas como aditivo para pulpa de papel en la fabricación de papel que contiene cargas, cartón que contiene cargas o cartulina que contiene cargas con alta resistencia en seco mediante drenado de la pulpa de papel.

Por el término látex se entiende en el sentido de la presente invención homo- y copolímeros insolubles en agua que se utilizan preferiblemente en forma de dispersiones o emulsiones.

Por el término almidón degradado se entiende en el sentido de la presente invención almidones que presentan un peso molecular medio Mw de 1.000 a 65.000.

El látex está constituido preferiblemente por al menos 40 % en peso, preferiblemente por al menos 60 % en peso, con especial preferencia por al menos 80 % en peso de los denominados monómeros principales (a).

Los monómeros principales (a) se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

Son de mencionar, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C₁-C₁₀, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

También son especialmente adecuadas las mezclas de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico.

Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo.

Como compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C se consideran viniltolueno, α- y p-metilestireno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos etilénicamente insaturados son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Como vinil éteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C son de mencionar, por ejemplo, vinil metil éter o vinil isobutil éter. Se prefieren vinil éteres de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Como hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefinicos son de mencionar etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

Los monómeros principales (a) preferidos son (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀ y mezclas de (met)acrilatos de alquilo con compuestos aromáticos de vinilo, especialmente estireno (también denominado abreviadamente látex de poliacrilato) o hidrocarburos con 2 dobles enlaces, especialmente butadieno, o mezclas de hidrocarburos de este tipo con compuestos aromáticos de vinilo, especialmente estireno (también denominado abreviadamente látex de polibutadieno).

Además de los monómeros principales (a), el látex puede contener monómeros (b) adicionales, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, especialmente (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, y monómeros con grupos alcoxi, como se pueden obtener mediante alcoxilación de monómeros que contienen grupos hidroxilo con alcóxidos, especialmente óxido de etileno u óxido de propileno.

Los monómeros (b) adicionales son compuestos que presentan al menos dos dobles enlaces polimerizables por radicales, preferiblemente 2 a 6, con especial preferencia 2 a 4, de manera muy especialmente preferida 2 a 3 y especialmente 2. Los compuestos de este tipo también se denominan reticulantes.

Los al menos dos dobles enlaces polimerizables por radicales del reticulante (b) se pueden seleccionar a este respecto del grupo constituido por grupos (met)acrilato, vinil éter, éster vinílico, alil éter y éster alílico. Los ejemplos de reticulantes (b) son di(met)acrilato de 1,2-etanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de trimetilolpropanotriol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de 1,6-hexanodiol, divinil éter de 1,4-ciclohexanodiol, divinilbenceno, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de metalilo, metacrilato de metalilo, éster but-3-en-2-ílico de ácido (met)acrílico, éster but-2-en-1-ílico de ácido (met)acrílico, éster 3-metil-but-2-en-1-ílico de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico con geraniol, citrionelol, alcohol cinámico, mono o dialil éter de glicerina, mono o dialil éter de trimetilolpropano, monoalil éter de etilenglicol, monoalil éter de dietilenglicol, monoalil éter de propilenglicol, monoalil éter de dipropilenglicol, monoalil éter de 1,3-propanodiol, monoalil éter de 1,4-butanodiol, así como además éster dialílico de ácido itacónico. Se prefieren acrilato de alilo, divinilbenceno, diacrilato de 1,4-butanodiol y diacrilato de 1,6-hexanodiol.

Además, el látex aniónico puede contener monómeros (c) adicionales, por ejemplo, monómeros con grupos ácido carboxílico, sus sales o anhídridos. Son de mencionar, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico y ácido aconítico. El contenido de ácidos etilénicamente insaturados en el látex es en general inferior a 10 % en peso. La proporción de estos monómeros (c) asciende, por ejemplo, a al menos 1 % en peso, preferiblemente a al menos 2 % en peso y con especial preferencia a al menos 3 % en peso. Los grupos ácidos de los látex pueden ser opcionalmente al menos parcialmente neutralizados antes de la posterior aplicación. Preferiblemente se neutralizan al menos 30 % en moles, con especial preferencia 50 - 100 % en moles de los grupos ácido. Como base son adecuadas bases volátiles como amoniaco o bases no volátiles como hidróxidos alcalinos, especialmente solución de sosa cáustica.

En una primera forma de realización de la presente invención, el látex aniónico constituido por los monómeros anteriormente mencionados presenta una temperatura de transición vítrea (medida mediante DSC) de -50 a +50 °C, preferiblemente de -50 a +10 °C, con especial preferencia de -40 a +5 °C y de manera muy especialmente preferida de -30 a 0 °C.

La temperatura de transición vítrea T_g es en general conocida por el experto. Significa el valor límite de la temperatura de transición vítrea a la que esta tiende según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Vol. 190, página 1, Ecuación 1) al aumentar el peso molecular. La temperatura de transición vítrea se determina según el procedimiento de DSC (calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición del punto medio, DIN 53765).

Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos principalmente débilmente reticulados vale como buena aproximación:

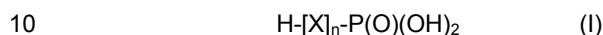
$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

en la que x¹, x², ..., xⁿ significan las fracciones másicas de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros compuestos respectivamente por solo uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se citan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992. Otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, New York, 1966, 2ª Ed., J. Wiley, New York, 1975, y 3ª Ed., J. Wiley, New York, 1989.

Con la ayuda de la bibliografía previamente mencionada, el experto conoce cómo se obtienen látex aniónicos con la temperatura de transición vítrea correspondiente mediante la selección de monómeros.

En una forma de realización de la presente invención, además de los monómeros anteriormente mencionados, el látex aniónico contiene incorporado por polimerización al menos un monómero que contiene grupos ácido fosfónico y/o fosfórico, en el que se puede tratar tanto de monómeros con un grupo ácido libre como también de sales, ésteres y/o anhídridos.

- 5 Se prefiere usar monómeros que contienen grupos ácido fosfónico y/o fosfórico que se pueden obtener mediante esterificación de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con opcionalmente ácidos fosfónicos y/o fosfóricos monoalcoxilados. Opcionalmente se prefieren especialmente monómeros que contienen grupos ácido fosfónico monoalcoxilado que se pueden obtener mediante esterificación de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con opcionalmente ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula general (I)



en la que

X significa una unidad de óxido de alquileo C₂-C₆ de cadena lineal o ramificada y

n significa un número entero de 0 a 20.

- 15 Se prefiere usar ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I) en la que X es una unidad de óxido de alquileo C₂-C₃ de cadena lineal o ramificada y n un número entero entre 5 y 15. En el caso de X se trata con especial preferencia de una unidad de óxido de etileno o de propileno, especialmente preferiblemente de una unidad de óxido de propileno.

- 20 Evidentemente, también se pueden utilizar mezclas discrecionales de distintos ácidos fosfónicos opcionalmente monoalcoxilados y ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula (I) para la esterificación con un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado. Se prefiere utilizar mezclas de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I) que contienen la misma unidad de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de propileno, sin embargo presentan un grado de alcoxilación diferente, preferiblemente grado de propoxilación. Las mezclas de ácidos fosfóricos monoalcoxilados especialmente preferidas contienen 5 - 15 unidades óxido de propileno, es decir, n es un número entero entre 5 y 15.

- 25 Para la preparación de los monómeros que contienen grupos ácido fosfónico y/o fosfórico, los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C se esterifican con los ácidos fosfónicos y/o fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados anteriormente mencionados, preferiblemente con los ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula general (I). Los ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados de este tipo son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, 30 ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, ácido maleico. Se prefieren usar ácido acrílico y ácido metacrílico.

- 35 Evidentemente, también se pueden utilizar mezclas de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados para la esterificación con ácidos fosfónicos y/o fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados, preferiblemente con ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula (I). Sin embargo, preferiblemente solo se usa un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metacrílico.

Los látex aniónicos preferiblemente utilizados de esta segunda forma de realización son, por ejemplo, dispersiones acuosas de

(1) estireno y/o acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

(2) ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes C₁ a C₁₀, y opcionalmente

- 40 (3) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o ácido itacónico, y

(4) ésteres de ácido (met)acrílico de ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula (I), en la que X y n tienen el significado previamente mencionado.

Se prefieren especialmente dispersiones acuosas de látex aniónicos de

(1) estireno y/o acrilonitrilo,

- 45 (2) ésteres de ácido acrílico de alcoholes C₁ a C₄, y opcionalmente

(3) ácido acrílico, y

(4) ésteres de ácido (met)acrílico de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I), en la que X es una unidad de óxido de propileno y n es un número entero entre 5 y 15.

- 50 Por ejemplo, los látex de poliacrilato especialmente preferidos de este tipo contienen 2 - 25 % en peso de estireno, 2-25 % en peso de acrilonitrilo, 50 - 95 % en peso de acrilatos de alquilo C₁-C₄, preferiblemente acrilatos C₄ como

acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y/o acrilato de terc-butilo, 0 - 5 % en peso de ácido acrílico y 0,1 - 5 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I), en la que X es una unidad de óxido de propileno y n es un número entero entre 5 y 15.

- 5 Normalmente, la temperatura de transición vítrea (medida mediante DSC) de los látex aniónicos de la segunda forma de realización se encuentra en el intervalo de -40 a +50 °C. Se prefiere utilizar látex aniónicos con una temperatura de transición vítrea de -20 a +20 °C y con especial preferencia de -10 a +10 °C en las suspensiones acuosas según la invención de cargas finamente divididas.

- 10 La preparación de los látex aniónicos se realiza independientemente de ambas formas de realización previamente mencionadas, generalmente mediante polimerización en emulsión, se trata por tanto de un polímero de emulsión. La preparación de las dispersiones acuosas de polímero según el procedimiento de polimerización en emulsión por radicales es en sí conocido (véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Tomo XIV, Makromolekulare Stoffe, en el lugar citado, páginas 133ff).

- 15 En el caso de la polimerización en emulsión para la preparación de látex se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos tensioactivos. La sustancia tensioactiva se usa normalmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, especialmente de 0,2 a 3 % en peso referido al monómero que va a polimerizarse.

- 20 Los emulsionantes habituales son, por ejemplo, sales de amonio o de metales alcalinos de sulfatos de alcohol graso superior, como n-laurilsulfato de Na, fosfatos de alcohol graso, alquil C₈ a C₁₀-fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 30, así como alcoholes grasos C₈ a C₂₅ etoxilados con un grado de etoxilación de 5 a 50. También son concebibles mezclas de emulsionantes no iónicos e iónicos. Además, son adecuados alquilfenoles etoxilados y/o propoxilados que contienen grupos fosfato o sulfato, y/o alcoholes grasos. Los emulsionantes adecuados adicionales se citan en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Tomo XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 209.

- 25 Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión para la preparación de los látex son, por ejemplo, sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo. También son adecuados los denominados sistemas de iniciadores de reducción-oxidación (Red-Ox).

- 30 La cantidad de iniciadores asciende en general a 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente a 0,5 a 5 % en peso, referido al monómero que se va a polimerizar. También se pueden usar varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

- 35 En la polimerización en emulsión se pueden utilizar reguladores, por ejemplo, en cantidades de 0 a 3 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del monómero que se va a polimerizar, mediante los cuales se reduce la masa molar. Son adecuados, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol como terc-butilmercaptano, éster etilacrílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecilmercaptano, o reguladores sin grupo tiol, especialmente, por ejemplo, terpinoleno.

- 40 La polimerización en emulsión para la preparación de los látex se realiza generalmente a 30 a 130 °C, preferiblemente a 50 a 100 °C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto por solo agua, como también por mezclas de agua y líquidos miscibles en ella como metanol. Preferiblemente solo se usa agua. La polimerización en emulsión se puede realizar tanto como proceso discontinuo como también en forma de un procedimiento de lotes alimentados, que incluye modo de proceder en etapas o gradientes. Se prefiere el procedimiento de lotes alimentados, en el que se dispone una parte del lote de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se prepolimeriza y a continuación el resto del lote de polimerización se introduce a la zona de polimerización continuamente, en etapas o con superposición de un gradiente de concentración, con mantenimiento de la polimerización, normalmente mediante varias alimentaciones espacialmente separadas, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada. En la polimerización también se puede disponer una semilla de polímero, por ejemplo, para ajustar mejor el tamaño de partícula.

- 50 El modo y manera en el que el iniciador se añade al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales es conocido por el experto medio. Se puede disponer completamente en el recipiente de polimerización, como también se puede utilizar continuamente o en etapas a medida que se consume en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En particular, esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciadores, como también de la temperatura de polimerización. Preferiblemente, se dispone una parte y el resto se introduce en la zona de polimerización a medida que se consume.

- 55 Para la eliminación de los monómeros residuales, el iniciador se añade normalmente también después del final de la propia polimerización en emulsión, es decir, después de una conversión de los monómeros de al menos 95 %.

Los componentes individuales se pueden añadir al reactor en el procedimiento de lotes alimentados desde arriba, en el lateral o por debajo a través del fondo del reactor.

- A continuación de la copolimerización, los grupos ácidos contenidos en el látex todavía se pueden neutralizar al menos parcialmente. Esto se puede realizar, por ejemplo, con óxidos, hidróxidos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, preferiblemente con hidróxidos, a los cuales se puede asociar un contraión discrecional o varios, por ejemplo, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} o Ba^{2+} . Además, para la neutralización son adecuados amonio o aminas. Se prefieren disoluciones acuosas de hidróxido de amonio, hidróxido sódico o hidróxido de potasio.
- En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del látex generalmente con contenidos de sólidos de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 75 % en peso.
- El tamaño de partículas de los látex se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 1000 nm, con especial preferencia en el intervalo de 50 a 300 nm (medido con un Malvern® Autosizer 2 C).
- Las suspensiones acuosas según la invención de cargas finamente divididas se obtienen mediante tratamiento de una suspensión de cargas con una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado. Como se ha descrito previamente, los almidones degradados presentan un peso molecular medio M_w de 1.000 a 65.000. Los pesos moleculares medios M_w de los almidones degradados se pueden determinar fácilmente mediante procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo, mediante cromatografía de exclusión molecular usando un detector de dispersión de luz multiangular.
- Para obtener dicho almidón, se puede partir de todos los tipos de almidón, por ejemplo, de almidón nativo, aniónico, catiónico o anfótero. El almidón puede proceder, por ejemplo, de patatas, maíz, trigo, arroz, tapioca, sorgo, o se puede tratar de almidones cerosos que tienen un contenido de amilopectina de > 80 , preferiblemente > 95 % en peso, como almidones cerosos de maíz o almidones cerosos patata. Los almidones se pueden modificar aniónica y/o catiónicamente, esterificar, eterificar y/o reticular. Se prefieren almidones cationizados.
- Siempre y cuando el peso molecular M_w de los almidones no se encuentre ya en el intervalo de 1.000 a 65.000, se someten a una degradación de peso molecular. Esta degradación de peso molecular se puede realizar de forma oxidativa, térmica, acidolítica o enzimática. Se prefiere una manera de proceder en la que un almidón se degrada enzimática y/u oxidativamente. La masa molar M_w del almidón degradado se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2.500 a 35.000.
- Se prefiere especialmente el uso de almidones aniónicos o catiónicos. Dichos almidones son conocidos. Los almidones aniónicos están accesibles, por ejemplo, mediante oxidación de almidones nativos. Los almidones catiónicos se preparan, por ejemplo, mediante reacción de almidón nativo con al menos un agente de cuaternización como cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. Los almidones cationizados contienen grupos amonio cuaternario.
- La proporción de grupos catiónicos o aniónicos en el almidón sustituido se especifica con ayuda del grado de sustitución (DS). Asciende a, por ejemplo, 0,005 a 1,0, preferiblemente a 0,01 a 0,4.
- Se puede utilizar un único almidón degradado o también mezclas de dos o varios almidones degradados.
- En una forma especialmente preferida, como almidón degradado se utilizan maltodextrinas. Las maltodextrinas en el sentido de la presente invención son hidratos de carbono solubles en agua obtenidos mediante degradación enzimática de almidón que están constituidos por unidades de glucosa y poseen un equivalente de dextrosa.
- Las dispersiones acuosas utilizadas para la preparación de las suspensiones acuosas según la invención de carga finamente dividida que contienen al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado se pueden preparar de diferentes formas. Por ejemplo, el almidón degradado se puede introducir en forma sólida o disuelto en agua en una dispersión acuosa del látex aniónico y mezclar. Alternativamente, la polimerización en emulsión para la preparación del látex aniónico también se puede realizar en presencia del almidón degradado.
- Las dispersiones acuosas que contienen al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado se utilizan según la invención para el tratamiento de cargas finamente divididas. Como cargas se consideran todos los pigmentos de material inorgánico que normalmente se pueden utilizar en la industria del papel, por ejemplo, carbonato cálcico, que se puede utilizar en forma de cal molida (GCC), creta, mármol o carbonato cálcico precipitado (PCC), talco, caolín, bentonita, blanco satinado, sulfato de calcio, sulfato de bario o dióxido de titanio. También se pueden utilizar mezclas de dos o más pigmentos, pero preferiblemente se utiliza un pigmento. El diámetro medio de partículas se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 a 30 μm , preferiblemente entre 1 y 10 μm .
- Es otro objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de la suspensión acuosa de cargas finamente divididas.
- Las cargas se procesan, por ejemplo, mediante incorporación en agua dando una suspensión acuosa. El carbonato cálcico precipitado se suspende en agua normalmente en ausencia de agentes dispersantes. Para preparar suspensiones acuosas de las restantes cargas, generalmente se usa un agente dispersante aniónico, por ejemplo, ácidos poliacrílicos con una masa molar M_w de, por ejemplo, 1.000 a 40.000. En caso de que se use un agente dispersante aniónico, entonces se utiliza, por ejemplo, 0,01 a 0,5 % en peso, preferiblemente 0,2 a 0,3 % en peso

para la preparación de las suspensiones acuosas de cargas. Las cargas finamente divididas dispersadas en agua en presencia de agentes dispersantes aniónicos son aniónicas. Las suspensiones acuosas contienen con especial preferencia 10 a 40 % en peso de al menos una carga.

Para preparar las suspensiones acuosas según la invención de cargas finamente divididas, se tratan suspensiones acuosas de cargas finamente divididas aniónicas opcionalmente dispersadas con una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado. Por ejemplo, a 1 a 70 % en peso de suspensión acuosa que contiene al menos una carga finamente dividida se puede añadir 0,01 a 10 % en peso de una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado, la proporción de sólidos de la dispersión acuosa referida a la carga, o una suspensión acuosa de una carga finamente dividida se incorpora en una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado y se mezclan los componentes respectivamente. Igualmente es posible que la carga finamente dividida se incorpore en forma sólida en una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado. El tratamiento de las suspensiones acuosas de cargas finamente divididas con las dispersiones acuosas que contienen látex aniónicos y almidones degradados se puede realizar continua o discontinuamente. En la combinación de las cargas finamente divididas con las dispersiones acuosas que contienen látex aniónicos y almidones degradados, las cargas se recubren o impregnan al menos parcialmente con látex aniónicos. La mezcla de los componentes se realiza, por ejemplo, en un campo de cizallamiento. En general, es suficiente cuando los componentes se agitan después de la combinación o se tratan en un campo de cizallamiento de un aparato Ultraturrax. La combinación y mezcla de los constituyentes de las suspensiones acuosas se puede realizar, por ejemplo, en el intervalo de temperatura de 0 °C a 95 °C, preferiblemente 10 a 70 °C. En general, los componentes se mezclan a la temperatura ambiente respectiva hasta una temperatura de 40 °C. El valor de pH de las suspensiones acuosas de cargas tratadas con látex aniónicos asciende a, por ejemplo, 5 a 11, preferiblemente a 6 a 9, en el que el valor de pH de las suspensiones que contienen carbonato cálcico asciende preferiblemente a más de 6,5.

La preparación de las suspensiones acuosas según la invención de cargas finamente divididas mediante el tratamiento con la dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado se realiza generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso realizar el tratamiento mediante el aporte de calor. Por ejemplo, la suspensión acuosa de cargas finamente divididas se puede calentar a una temperatura de al menos 40 °C, preferiblemente de al menos 45 °C y con especial preferencia de al menos 50 °C (respectivamente a presión atmosférica) durante la adición de la dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado. También es posible que la suspensión acuosa de cargas finamente divididas se introduzca antes de la adición de la dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado mediante calentamiento a una temperatura de al menos 40 °C, preferiblemente de al menos 45 °C y con especial preferencia de al menos 50 °C (respectivamente a presión atmosférica). El calentamiento de la suspensión acuosa de cargas finamente divididas se puede realizar mediante calentamiento activo, es decir, mediante aporte de energía, pero también mediante el calor de reacción liberado en la preparación de la suspensión de cargas. Alternativamente, el tratamiento de una suspensión acuosa de cargas finamente divididas con la dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado también se puede realizar a temperatura ambiente, en el que a continuación se realiza el calentamiento de las suspensiones acuosas según la invención hasta temperaturas de al menos 40 °C, preferiblemente de al menos 45 °C y con especial preferencia de al menos 50 °C (respectivamente a presión atmosférica). También es posible la adición de una dispersión que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado calentada hasta al menos 40 °C, preferiblemente al menos 45 °C, con especial preferencia al menos 50 °C (respectivamente a presión atmosférica) a una suspensión acuosa de cargas finamente divididas a temperatura ambiente o calentada. En el calentamiento de los componentes respectivos no se debe superar evidentemente la temperatura de ebullición (a presión atmosférica) de las suspensiones acuosas o dispersiones acuosas.

Se preparan preferiblemente especialmente suspensiones acuosas de carbonato cálcico precipitado que está libre de agentes dispersantes, y de carbonato cálcico molido que se puede obtener mediante molienda de carbonato cálcico o mármol en trozos en presencia de agentes dispersantes poliméricos aniónicos como ácidos poliacrílicos con masas molares de 1.000 a 15.000.

Es otro objeto de la invención el uso de las suspensiones acuosas como aditivo para pulpa de papel en la fabricación de papel que contiene cargas, cartón que contiene cargas o cartulina que contiene cargas mediante drenaje de la pulpa de papel.

Las suspensiones acuosas de pigmento tratadas según la invención con un látex aniónico y almidón degradado se pueden utilizar para la fabricación de todas las cualidades de papel que contienen cargas, por ejemplo, papel de periódico, papel SC (papel supercalandrado), papel de escritura y de impresión sin madera o que contiene madera. Para la fabricación de dichos papeles se usan, por ejemplo, como los principales componentes de materia prima, pasta de madera triturada, sustancias termomecánicas (TMP), sustancias químio-termomecánicas (CTMP), pasta de madera triturada a presión (PGW), así como pulpa al sulfito y al sulfato. Mediante el uso de las suspensiones acuosas según la invención, el contenido de cargas del papel puede aumentar claramente con propiedades de resistencia casi invariables. Dichos papeles presentan propiedades de resistencia que son comparables a las de papeles convencionales con contenido de sólidos más bajo.

Las suspensiones acuosas según la invención de cargas finamente divididas se mezclan con la fibra durante la fabricación del papel para así formar la pulpa total. Además de las cargas y fibras tratadas, la pulpa total puede contener otros aditivos convencionales del papel. A estos pertenecen, por ejemplo, agentes de encolado como dímeros de alquilceteno (AKD), anhídridos de ácido alquenilsuccínico (ASA), cola de resina, agentes de resistencia en húmedo, agentes de retención catiónicos o aniónicos basados en polímeros sintéticos. Como agentes de retención se consideran, por ejemplo, micropartículas aniónicas (ácido silícico coloidal, bentonita), poliacrilamidas aniónicas, poliacrilamidas catiónicas, almidón catiónico, polietilenimina catiónica o polivinilamina catiónica. Además, son posibles combinaciones discrecionales de los mismos, por ejemplo, sistemas duales que están constituidos por un polímero catiónico con una micropartícula aniónica o un polímero aniónico con una micropartícula catiónica. Para alcanzar una alta retención de cargas, se recomienda la adición de agentes de retención de este tipo que, por ejemplo, también se pueden añadir a la materia de alta consistencia pero también a la materia de baja consistencia.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Los datos en peso en los ejemplos significan porcentaje en peso, siempre y cuando no se deduzca otra cosa del contexto.

Polímero 1

En un matraz con esmerilado plano de 4 l equipado con un agitador de ancla se dispusieron 411,6 g de agua desmineralizada, 14,6 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos 33 %, tamaño medio de partículas 29 nm) y 1,4 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), así como 15,4 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite externo regulado, el recipiente de reacción se calentó hasta 93 °C con agitación. Después de alcanzar la temperatura, se dosificó uniformemente en el transcurso de 2 horas y 45 minutos una emulsión monomérica previamente preparada constituida por 534,4 g de agua desmineralizada, 22,4 g de una disolución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, 35 g de ácido acrílico, 168 g de estireno, 829 g de acrilato de n-butilo y 168 g de acrilonitrilo. Paralelamente a esto se dosificaron 49,7 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. El lote se agitó durante 45 minutos adicionales con mantenimiento constante de la temperatura. A continuación se añadieron 93,6 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, y se enfrió el contenido de reacción hasta 60 °C. A continuación se dosificaron en paralelo en el transcurso de 30 minutos dos alimentaciones constituidas por a) 24 g de una disolución al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y b) 33 g de una disolución al 13 % en peso que contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona. El contenido del reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 51 % en peso. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea medida por DSC de +5 °C.

Mediante la adición de 810 g de agua desmineralizada, el contenido de sólidos se redujo hasta 30 % en peso. A continuación se añadieron 404 g de una disolución al 30 % en peso de una maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015).

La mezcla obtenida presentó un contenido de sólidos de 30 % en peso y un valor de pH de 6,5.

Polímero 2

El polímero 2 se preparó análogamente al polímero 1, pero en la mezcla se usó una disolución de una maltodextrina (empresa Cerestar, almidón 019 S1) diluida hasta 30 % en peso.

Polímero 3

En un matraz con esmerilado plano de 4 l equipado con un agitador de ancla se dispusieron 411,6 g de agua desmineralizada, 14,6 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos 33 %, tamaño medio de partículas 29 nm) y 1,4 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), así como 15,4 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite externo regulado, el recipiente de reacción se calentó hasta 93 °C con agitación. Después de alcanzar la temperatura, se dosificó uniformemente en el transcurso de 2 horas una emulsión monomérica previamente preparada constituida por 534,4 g de agua desmineralizada, 22,4 g de una disolución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, 36 g de ácido acrílico, 60 g de estireno, 1044 g de acrilato de n-butilo y 60 g de acrilonitrilo. Paralelamente a esto se dosificaron en 2,5 horas 49,8 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. El lote se agitó durante 45 minutos adicionales con mantenimiento constante de la temperatura. A continuación se añadieron 93,6 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, y se enfrió

el contenido de reacción hasta 60 °C. A continuación se dosificaron en paralelo en el transcurso de 30 minutos dos alimentaciones constituidas por a) 24 g de una disolución al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y b) 33 g de una disolución al 13 % en peso que contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona. El contenido del reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

- 5 Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 50 % en peso. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea medida por DSC de -25 °C.

Mediante la adición de 810 g de agua desmineralizada, el contenido de sólidos se redujo hasta 30 % en peso. A continuación se añadieron 404 g de una disolución al 30 % en peso de una maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015).

- 10 La mezcla obtenida presentó un contenido de sólidos de 30 % en peso y un valor de pH de 6,4.

Polímero 4

- En un matraz con esmerilado plano de 4 l equipado con un agitador de ancla se dispusieron 340,8 g de agua desmineralizada, 14,6 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos 33 %, tamaño medio de partículas 29 nm) y 1,4 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), así como 15,4 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite externo regulado, el recipiente de reacción se calentó hasta 93 °C con agitación. Después de alcanzar la temperatura, se dosificó uniformemente en el transcurso de 2 horas y 45 minutos una emulsión monomérica previamente preparada constituida por 483,6 g de agua desmineralizada, 22,4 g de una disolución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, 12 g de un éster de ácido metacrílico con un óxido de oligopropileno esterificado terminalmente con ácido fosfórico (Sipomer® PAM 200: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{8-10}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, Rhodia), 24 g de ácido acrílico, 168 g de estireno, 828 g de acrilato de n-butilo y 168 g de acrilonitrilo. Paralelamente a esto se dosificaron 87 g de una disolución al 4 % en peso de peroxodisulfato de sodio. El lote se agitó durante 45 minutos adicionales con mantenimiento constante de la temperatura. A continuación se añadieron 62,4 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, y se enfrió el contenido de reacción hasta 60 °C. A continuación se dosificaron en paralelo en el transcurso de 30 minutos dos alimentaciones constituidas por a) 80 g de una disolución al 3 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y b) 53,4 g de agua desmineralizada con 33 g de una disolución al 13 % en peso que contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona. El contenido del reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 50 % en peso. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea medida por DSC de +4 °C.

- Mediante la adición de 810 g de agua desmineralizada, el contenido de sólidos se redujo hasta 30 % en peso. A continuación se añadieron 404 g de una disolución al 30 % en peso de una maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015).

La mezcla obtenida presentó un contenido de sólidos de 30 % en peso, un valor de pH de 6,5 y un tamaño de partículas de 137 nm medido mediante dispersión de luz dinámica (Malvern HPPS).

Polímero 5

- En un matraz con esmerilado plano de 4 l equipado con un agitador de ancla se dispusieron 1064,6 g de agua desmineralizada, 7,2 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos 33 %, tamaño medio de partículas 29 nm), 0,6 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals) y 240,0 g de maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015), así como 7,8 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite externo regulado, el recipiente de reacción se calentó hasta 93 °C con agitación. Después de alcanzar la temperatura, se dosificó uniformemente en el transcurso de 2 horas una emulsión monomérica previamente preparada constituida por 267,2 g de agua desmineralizada, 11,2 g de una disolución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 4 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 6 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, 18 g de ácido acrílico, 84 g de estireno, 414 g de acrilato de n-butilo y 84 g de acrilonitrilo. Paralelamente a esto se dosificaron en el transcurso de 2,5 horas 34,8 g de una disolución al 2,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio. El lote se agitó durante 45 minutos adicionales con mantenimiento constante de la temperatura. A continuación se añadieron 46,8 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, y se enfrió el contenido de reacción hasta 60 °C. A continuación se dosificaron en paralelo en el transcurso de 30 minutos dos alimentaciones constituidas por a) 30 g de una disolución al 2 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y b) 55,6 g de agua desmineralizada con 16,4 g de una disolución al 13 % en peso que contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona. El contenido del reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 29,3 % en

peso, un valor de pH de 6,1. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea medida por DSC de +5 °C. El tamaño de partículas medido mediante dispersión de luz dinámica (Malvern HPPS) ascendió a 149 nm.

Polímero comparativo 1

- 5 En un matraz con esmerilado plano de 4 l equipado con un agitador de ancla se dispusieron 411,7 g de agua desmineralizada, 14,5 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos 33 %, tamaño medio de partículas 29 nm) y 1,4 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), así como 15,4 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite externo regulado, el recipiente de reacción se calentó hasta 93 °C con agitación. Después de alcanzar la temperatura, se dosificó uniformemente en el transcurso de 2 horas una emulsión
- 10 monomérica previamente preparada constituida por 534,2 g de agua desmineralizada, 22,4 g de una disolución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g de una disolución al 45 % en peso de sal de sodio del ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, 36 g de ácido acrílico, 60 g de estireno, 1044 g de acrilato de n-butilo y 60 g de acrilonitrilo. Paralelamente a esto se dosificaron 49,7 g de una disolución al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio. El lote se agitó durante 45 minutos adicionales con mantenimiento constante de la temperatura. A continuación se añadieron 93,6 g de una disolución al 10 % en peso de hidróxido sódico, y se enfrió el contenido de reacción hasta 60 °C. A continuación se dosificaron en paralelo en el transcurso de 30 minutos dos alimentaciones constituidas por a) 24 g de una disolución al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y b) 33 g de una disolución al 13 % en peso que contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona. El
- 20 contenido del reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 50,2 % en peso, un valor de pH de 7,5 y un tamaño de partículas de 172 nm medido mediante dispersión de luz dinámica (Malvern HPPS). El polímero presentó una temperatura de transición vítrea medida por DSC de -25 °C.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

- 25 A 150 g de una suspensión al 20 % en peso de carbonato cálcico precipitado (PCC) se mezclaron inicialmente con agitación suave a temperatura ambiente 3 g de una dispersión al 30 % en peso del polímero 1. Durante la adición y después, la mezcla se agitó con ayuda de un agitador Heiltorf a 1000 revoluciones por minuto (rpm). El valor de pH de la mezcla se ajustó a continuación hasta 8,5.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

- 30 A 150 g de una suspensión al 20 % en peso de carbonato cálcico precipitado (PCC) se mezclaron inicialmente con agitación suave a temperatura ambiente 3 g de una dispersión al 30 % en peso del polímero 2. Durante la adición y después, la mezcla se agitó con ayuda de un agitador Heiltorf a 1000 revoluciones por minuto (rpm). El valor de pH de la mezcla se ajustó a continuación hasta 8,5.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

- 35 A 150 g de una suspensión al 20 % en peso de carbonato cálcico precipitado (PCC) se mezclaron inicialmente con agitación suave a temperatura ambiente 3 g de una dispersión al 30 % en peso del polímero 3. Durante la adición y después, la mezcla se agitó con ayuda de un agitador Heiltorf a 1000 revoluciones por minuto (rpm). El valor de pH de la mezcla se ajustó a continuación hasta 8,5.

Ejemplo 4

- 40 A 150 g de una suspensión al 20 % en peso de carbonato cálcico precipitado (PCC) se mezclaron inicialmente con agitación suave a temperatura ambiente 3 g de una dispersión al 30 % en peso del polímero 4. Durante la adición y después, la mezcla se agitó con ayuda de un agitador Heiltorf a 1000 revoluciones por minuto (rpm). El valor de pH de la mezcla se ajustó a continuación hasta 8,5.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

- 45 A 150 g de una suspensión al 20 % en peso de carbonato cálcico precipitado (PCC) se mezclaron inicialmente con agitación suave a temperatura ambiente 3 g de una dispersión al 30 % en peso del polímero 5. Durante la adición y después, la mezcla se agitó con ayuda de un agitador Heiltorf a 1000 revoluciones por minuto (rpm). El valor de pH de la mezcla se ajustó a continuación hasta 8,5.

Ejemplo comparativo (EC) 1

- 50 En 150 g de una suspensión al 20 % en peso de carbonato cálcico precipitado (PCC) se mezclaron inicialmente con agitación suave a temperatura ambiente 3 g de una dispersión al 30 % en peso del polímero comparativo 1. Durante la adición y después, la mezcla se agitó con ayuda de un agitador Heiltorf a 1000 revoluciones por minuto (rpm). El valor de pH de la mezcla se ajustó a continuación hasta 8,5.

Fabricación de papel que contiene cargas

Ejemplos 6 - 20

Ejemplos comparativos 2 - 7

- 5 Una mezcla de pulpa de abedul al sulfato blanqueada y pulpa de pino al sulfito blanqueada se batió sin salpicaduras en la relación de 70/30 a una concentración de sólidos de 4 % en el desintegrador de pulpa de laboratorio hasta que se alcanzó un grado de molienda de 30 - 35. A las sustancias batidas se añadió a continuación un blanqueante óptico (Blankophor® PSG, Kemira Oy), así como un almidón catiónico (HiCat® 5163 A). La digestión del almidón catiónico se realizó como suspensión de almidón al 10 % en peso en un digestor de chorro a 130 °C y 1 minuto de tiempo de permanencia. La cantidad dosificada del blanqueante óptico ascendió a 0,5 % en peso de producto comercial, referido al contenido seco de la suspensión de pulpa de papel. La cantidad dosificada de almidón catiónico ascendió a 0,5 % en peso de almidón, referido al contenido seco de la suspensión de pulpa de papel. El valor de pH de la materia se encontró a este respecto en el intervalo entre 7 y 8. Las sustancias molidas se diluyeron a continuación a una concentración de sólidos de 0,35 % en peso mediante la adición de agua.
- 10
- 15 Para determinar el comportamiento de las suspensiones de cargas anteriormente descritas en la fabricación de papel que contiene cargas, se dispusieron respectivamente 500 ml de la suspensión de pulpa de papel y se dosificaron respectivamente en esta pulpa las suspensiones tratadas según los ejemplos, así como una poliacrilamida catiónica como agente de retención (Polymin® KE 540, BASF Aktiengesellschaft). La cantidad dosificada del agente de retención ascendió en todos los casos respectivamente a 0,01 % en peso de polímero, referido al contenido seco de la suspensión de pulpa de papel.
- 20 A continuación se formaron hojas con las cargas pretratadas anteriormente descritas (Ejemplos 6 - 20 y Ejemplos comparativos 2 - 4). La cantidad de cargas utilizada para esto se adaptó de tal forma que los contenidos de cargas ascendieran aproximadamente a 20 %, 30 % o 40 %. En caso de cargas pretratadas, la cantidad de suspensión utilizada que se debe utilizar para alcanzar un valor objetivo determinado es siempre más baja que en el caso de cargas sin tratar.
- 25 Para cada uno de los tipos de carga pretratada se realizaron además ejemplos comparativos con carga sin tratar (Ejemplos comparativos 5 - 7). Para esto, inicialmente se determinó en experimentos previos la cantidad de suspensión de cargas sin tratar que era necesaria para ajustar un contenido de cargas de aproximadamente 20 %, 30 % o 40 %. A continuación se formaron hojas con las cargas sin tratar.
- 30 Las hojas de papel se fabricaron respectivamente en un formador de hojas Rapid-Köthen según ISO 5269/2 con un peso de hoja de 70 g/m² y a continuación se secaron 7 minutos a 90 °C.

Ensayo de las hojas de papel

- 35 Después de un tiempo de almacenamiento en una cámara acondicionada a 23 °C constantes y 50 % de humedad del aire durante 12 horas, se determinaron la longitud de rotura en seco de las hojas según DIN 54540, la resistencia interna según DIN 54516 y la rigidez a la flexión según DIN 53121. Los resultados se especifican en la Tabla 1. Las suspensiones correspondientes a los ejemplos comparativos o los ejemplos comparativos con las hojas de papel fabricadas a partir de ellos se caracterizan con la adición (EC). En el caso de los ejemplos se trata de ejemplos según la invención.

Tabla 1

Ensayo de las hojas de papel

Ejemplo o ejemplo comparativo (EC)	Suspensión según el ejemplo o ejemplo comparativo (EC)	Contenido de cargas [%]	Longitud de rotura en seco [m]	Resistencia interna [N]	Rigidez a la flexión [mN]
6	1	20,1	5781	354	70,1
7	1	29,5	4921	301	53,3
8	1	39,3	4045	254	39,2
9	2	20,9	5845	348	69,4
10	2	29,1	4911	299	53,9
11	2	40,7	3934	251	38,3
12	3	19,8	5912	358	70,5

ES 2 729 256 T3

Ejemplo o ejemplo comparativo (EC)	Suspensión según el ejemplo o ejemplo comparativo (EC)	Contenido de cargas [%]	Longitud de rotura en seco [m]	Resistencia interna [N]	Rigidez a la flexión [mN]
13	3	30,2	5055	291	54,5
14	3	40,9	4123	247	40,1
15	4	20,1	5801	339	71,8
16	4	29,2	5012	285	53,5
17	4	40,2	3945	239	39,7
18	5	20,6	5734	363	71,3
19	5	30,1	4819	312	55,1
20	5	39,1	3945	265	40,4
EC 2	EC 1	20,8	5212	287	69,1
EC 3	EC 1	30,4	4378	239	52,1
EC 4	EC 1	39,2	3619	188	37,7
EC 5	PCC sin pretratamiento	20,2	4276	157	67,2
EC 6	PCC sin pretratamiento	30,7	3321	109	51,3
EC 7	PCC sin pretratamiento	39,8	2467	71	35,9

REIVINDICACIONES

1. Suspensiones acuosas de cargas finamente divididas que están recubiertas al menos parcialmente con látex aniónicos, caracterizadas por que las suspensiones se pueden obtener mediante tratamiento de suspensiones acuosas de cargas finamente divididas con una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico que contiene incorporado por polimerización al menos un monómero que contiene grupos ácido fosfónico y/o fosfórico, y al menos un almidón degradado que presenta un peso molecular medio M_w de 1.000 a 65.000.
2. Suspensión acuosa según la reivindicación 1, caracterizada por que la temperatura de transición vítrea del látex aniónico se encuentra en el intervalo de -50 a +10 °C.
3. Suspensión acuosa según la reivindicación 1, caracterizada por que se usan monómeros que contienen grupos ácido fosfórico que se pueden obtener mediante esterificación de ácidos carboxílicos C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados con ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula general (I)
- $$H-[X]_n-P(O)(OH)_2 \quad (I)$$
- en la que
- X significa una unidad de óxido de alquileo C_2 - C_6 de cadena lineal o ramificada y
- n significa un número entero de 0 a 20.
4. Suspensión acuosa según la reivindicación 3, caracterizada por que se usan ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I), en la que X es una unidad de óxido de alquileo C_2 - C_3 de cadena lineal o ramificada y n es un número entero entre 5 y 15.
5. Suspensión acuosa según la reivindicación 3 o 4, caracterizada por que se utilizan mezclas de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I) con 5 a 15 unidades de óxido de propileno.
6. Suspensión acuosa según la reivindicación 3, caracterizada por que en el caso del ácido carboxílico C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturado se trata de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y/o ácido itacónico.
7. Suspensión acuosa según la reivindicación 6, caracterizada por que en el caso del ácido carboxílico C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturado se trata de ácido acrílico y ácido metacrílico.
8. Suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1, 3 a 7, caracterizada por que los látex aniónicos están constituidos por
- (1) estireno y/o acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
- (2) ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes C_1 a C_{10} , y opcionalmente
- (3) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o ácido itacónico, y
- (4) ésteres de ácido (met)acrílico de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I), en la que X y n tienen el significado previamente mencionado.
9. Suspensión acuosa según la reivindicación 8, caracterizada por que los látex aniónicos están constituidos por 2 - 25 % en peso de estireno, 2 - 25 % en peso de acrilonitrilo, 50 - 95 % en peso de acrilatos de alquilo C_1 - C_4 , 0 - 5 % en peso de ácido acrílico y 0,1 - 5 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (I), en la que X es una unidad de óxido de propileno y n es un número entero entre 5 y 15.
10. Suspensión acuosa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el caso del almidón degradado se trata de una maltodextrina.
11. Suspensión acuosa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 1 a 70 % en peso de al menos una carga finamente dividida y 0,01 a 10 % en peso de una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado, la proporción de sólidos de la dispersión referida a la carga.
12. Procedimiento para la preparación de una suspensión acuosa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a una suspensión acuosa de al menos una carga finamente dividida se añade 0,01 a 10 % en peso de una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado, la proporción de sólidos de la dispersión referida a la carga, o la suspensión acuosa de una carga finamente dividida se introduce en una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado y se mezclan los componentes respectivamente, o la carga finamente dividida se introduce en forma sólida en una dispersión acuosa que contiene al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado.

13. Uso de las suspensiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 6 como aditivo para pulpa de papel en la fabricación de papel que contiene cargas, cartón que contiene cargas o cartulina que contiene cargas mediante drenaje de la pulpa de papel.