



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0818356-2 B1



(22) Data do Depósito: 06/10/2008

(45) Data de Concessão: 10/09/2019

(54) Título: DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS, E, USO DE DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS

(51) Int.Cl.: C08F 251/02; C08F 2/22; C08F 2/24; C08F 212/08; C08L 3/02; (...).

(52) CPC: C08F 251/02; C08F 2/22; C08F 2/24; C08F 212/08; C08L 3/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 08/10/2007 EP 07118037.6.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): ELITSA EVSTATIEVA; JÜRGEN SCHMIDT-THÜMMES; DIRK LAWRENZ; JOHANNES JAN-BESSEL MINDERHOUD; GUILLERMO ARENS.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008063353 de 06/10/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/047233 de 16/04/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/04/2010

(57) Resumo: DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS, E, USO DE DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS Dispersões poliméricas aquosas a base de copolímeros de vinilaromáticos e dienos alifáticos conjugados tendo um tamanho de partícula médio de 80 a 150 nm, que pode ser obtido por copolimerização em emulsão de radical livre de (a) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um composto vinil aromático, (b) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um dieno alifático conjugado, (c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e (d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado, a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100, em um meio aquoso na presença de pelo menos um amido degradado tendo uma viscosidade intrínseca η_i menor que 0,07 dl/g com o uso de pelo menos 0,9% em peso, com base nos monômeros usados no geral, de iniciadores selecionados de peroxodissulfatos, peroxossulfatos, azo iniciadores, peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos e peróxido de hidrogênio, pelo menos 30% em peso dos iniciadores sendo inicialmente tomados juntos com o amido degradado no meio aquoso e os monômeros e os iniciadores remanescentes sendo medidos nesta mistura (...).

“DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS, E, USO DE DISPERSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS”

[0001] A invenção diz respeito a dispersões poliméricas aquosas a base de copolímeros de vinilaromáticos e dienos alifáticos conjugados, processos para sua preparação e seu uso como aglutinantes para pastas para revestimento de papel, adesivos, colas para fibras e para a produção de coberturas.

[0002] EP-A 0 536 597 descreve dispersões poliméricas aquosas que podem ser obtidas por polimerização de emulsão de radical livre de monômeros insaturados na presença de pelo menos um produto de degradação de amido que é preparado por hidrólise de amido nativo ou amido quimicamente modificado em uma fase aquosa e tem um peso molecular médio M_w de 2.500 a 25.000. Monômeros insaturados usados são, por exemplo, mistura de monômeros que compreende

- de 50 a 100% em peso de ésteres de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico com álcoois tendo 1 a 12 átomos de carbono e/ou estireno ou

- de 70 a 100% em peso de estireno e/ou butadieno.

[0003] Conforme evidente a partir dos dados na tabela 3 da aplicação, as partículas de polímero dispersas têm um tamanho de partícula médio de 407, 310 e 209 nm, respectivamente. As dispersões de polímero são usadas como um aglutinante, adesivo, cola para fibras para a produção de coberturas. Pastas para revestimento de papel que compreendem estas dispersões como aglutinantes mostram comportamento de corrida inadequado quando elas são usadas em máquinas de alta velocidade.

[0004] WO 99/09251 descreve um produto de copolímero de amido e um processo para sua preparação. O produto de copolímero de amido deve ser considerado como um produto de reação de amido com pelo menos um monômero que é capaz de se submeter à polimerização por radical livre. Ele

tem um tamanho de partícula médio menor que 180 nm. De maneira a preparar dispersões aquosas de tais produtos, uma solução aquosa ou dispersão de um amido degradado que tem uma viscosidade intrínseca η de 0,07 a 0,35 dl/g em solução aquosa e a uma temperatura de 25 °C é usada. A polimerização é realizada de uma maneira tal que primeiramente parte dos monômeros e do iniciador de radical livre seja adicionada à solução aquosa ou dispersão do amido degradado que foi aquecida a temperatura de polimerização e, depois que a polimerização começa, porções adicionais dos monômeros e iniciador são medidas, pelo menos 75% dos monômeros totais sendo adicionados mais de uma hora depois do início da polimerização. As dispersões são usadas para a produção de coberturas e como aglutinantes para produtos de papel. Entretanto, a força de ligação de tais produtos não é suficiente.

[0005] WO 03/091300 descreve dispersões poliméricas aquosas que podem ser obtidas por copolimerização de radical de (a) de 0,1 a 99,9% em peso de estireno e/ou metilestireno, (b) de 0,1 a 99,9% em peso de 1,3-butadieno e/ou isopreno e (c) de 0 a 40% em peso de outros monômeros etilenicamente insaturados, a soma dos monômeros (a), (b) e (c) sempre sendo 100, na presença de 10 a 40% em peso, com base nos monômeros usados, de pelo menos um amido degradado tendo um peso molecular M_n de 500 a 40.000 e de catalisadores redox solúveis em água. Estas dispersões de polímero são usadas como colas de motor e superfícies para papel, quadro e papelão. Uma vez que eles têm uma força de ligação fraca, eles não são adequados, por exemplo, como aglutinantes em pastas para revestimento de papel.

[0006] Foi um objetivo da invenção fornecer dispersões poliméricas aquosas a base de copolímeros de vinilaromáticos e dienos alifáticos conjugados adicionais, cujos copolímeros são preparados na presença de amido degradado, em que as dispersões devem garantir uma maior força de

ligação comparada aos produtos conhecidos e bom comportamento de corrida em máquinas de alta velocidade quando usados em pastas para revestimento de papel. As dispersões poliméricas aquosas também não devem compreender virtualmente nenhum coagulante.

[0007] O objetivo é alcançado, de acordo com a invenção, por dispersões poliméricas aquosas a base de copolímeros de vinilaromáticos e dienos alifáticos conjugados, se as ditas dispersões de polímero tiverem um tamanho de partícula médio de 80 a 150 nm e forem obteníveis por copolimerização em emulsão de radical livre de

(a) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um composto vinil aromático,

(b) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um dieno alifático conjugado,

(c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e

[0008] (d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100,

em um meio aquoso na presença de pelo menos um amido degradado tendo uma viscosidade intrínseca η_i menor do que 0,07 dl/g com o uso de pelo menos 0,9% em peso, com base nos monômeros usados no geral, de iniciadores selecionados de peroxodissulfatos, peroxossulfatos, azo iniciadores, peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos e peróxido de hidrogênio, pelo menos 30% em peso dos iniciadores sendo inicialmente submetidos juntos com o amido degradado no meio aquoso e os monômeros e os iniciadores remanescentes sendo medidos nesta mistura inicialmente submetida em condições de polimerização.

[0009] Dispersões poliméricas aquosas preferidas são obteníveis se de 3

a 10% em peso dos monômeros copolimerizados no geral forem inicialmente submetidos no meio aquoso na copolimerização em emulsão de radical livre e/ou um amido nativo degradado tendo uma viscosidade intrínseca η_i de 0,02 a 0,06 dl/g é usado na copolimerização em emulsão.

[00010] As dispersões poliméricas aquosas são obteníveis, por exemplo, usando mistura de monômeros compreendendo

- (a) de 19,9 a 80 partes em peso de estireno e/ou metilestireno,
- (b) de 19,9 a 80 partes em peso de 1,3-butadieno e/ou isopreno,
- (c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido

etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso de monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100,

na copolimerização em emulsão. Dispersões poliméricas aquosas preferidas são obteníveis se

- (a) de 25 a 70 partes em peso de estireno e/ou metilestireno,
- (b) de 25 a 70 partes em peso de 1,3-butadieno e/ou isopreno,
- (c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido

etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100,

forem usados na copolimerização em emulsão.

[00011] Por exemplo, de 15 a 60 partes em peso de um amido degradado são usadas por 100 partes em peso dos monômeros na copolimerização em emulsão.

[00012] Monômeros adequados do grupo (a) são compostos vinil

aromáticos, por exemplo, estireno, α -metilestireno e/ou viniltolueno. A partir deste grupo de monômeros, estireno é preferivelmente usado. 100 partes em peso da mistura de monômeros usadas todas juntas na polimerização compreendem, por exemplo, de 19,9 a 80 partes em peso e preferivelmente de 25 a 70 partes em peso de pelo menos um monômero do grupo (a).

[00013] Monômeros do grupo (b) são, por exemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, dimetil-1,3-butadieno e ciclopentadieno. A partir deste grupo de monômeros, 1,3-butadieno e/ou isopreno são preferivelmente usados. 100 partes em peso da mistura de monômeros que são usadas no geral na polimerização de emulsão compreendem, por exemplo, de 19,9 a 80 partes em peso, preferivelmente de 25 a 70 partes em peso e em particular de 25 a 60 partes em peso de pelo menos um monômero do grupo (b).

[00014] Monômeros do grupo (c) são, por exemplo, ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, ácidos sulfônicos etilenicamente insaturados e ácido vinilfosfônico. Ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados usados são preferivelmente ácidos mono- e dicarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados tendo 3 a 6 átomos de carbono na molécula. Exemplos destes são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético e ácido vinilático. Ácidos sulfônicos etilenicamente insaturados adequados são, por exemplo, ácido vinilsulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido acrilamidometilpropanossulfônico, acrilato de sulfopropila e metacrilato de sulfopropila.

[00015] Os monômeros do grupo (c) que compreendem grupos ácidos podem ser usados na polimerização na forma dos ácidos livres e na forma parcial ou completamente neutralizada com álcalis ou com amônia ou com uma base de amônio. Solução de hidróxido de sódio, solução de hidróxido de potássio ou amônia é preferivelmente usada como o agente neutralizante. 100 partes em peso da mistura de monômeros que são usados na polimerização de emulsão compreendem, por exemplo, de 0,1 a 10 partes em peso,

preferivelmente de 0,1 a 8 partes em peso e no geral de 1 a 5 partes em peso de pelo menos um monômero do grupo (c).

[00016] Monômeros adequados do grupo (d) são outros compostos monoetilenicamente insaturados. Exemplos destes são carbonitrilas etilenicamente insaturadas, tais como, em particular, acrilonitrila e metacrilonitrila, carboxamidas etilenicamente insaturadas, tais como, em particular, acrilamida e metacrilamida, ésteres vinílicos de ácido carboxílicos C_1 a C_{18} saturados, preferivelmente acetato de vinila, e ésteres de ácido acrílico e de ácido metacrílico com álcoois C_1 a C_{18} monoídricos, tais como acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato n-propila, metacrilato de n-propila, acrilato de isopropila, metacrilato de isopropila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de isobutila, metacrilato de isobutila, acrilato de sec-butila, metacrilato de sec-butila, acrilato de terc-butila, metacrilato de terc-butila, acrilatos de pentila, metacrilatos de pentila, acrilato de 2-etilexila, metacrilato de 2-etilexila, ésteres alílicos de ácido carboxílicos saturados, éteres vinílicos, vinil cetonas, ésteres dialquílicos de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, N-vinilformamida, N,N-dialquilaminoalquilacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilamidas, acrilatos de N,N-dialquilaminoalquila, metacrilatos de N,N-dialquilaminoalquila, cloreto de vinila e cloreto de vinilideno. Este grupo de monômeros é usado, se apropriado, para modificar os polímeros. 100 partes em peso da mistura de monômeros usada na polimerização de emulsão compreendem, por exemplo, de 0 a 20 partes em peso, no geral de 0 a 15 partes em peso e em particular de 0 a 10 partes em peso de pelo menos um monômero do grupo (d).

[00017] Na copolimerização em emulsão, por exemplo, de 15 a 60 partes em peso de um amido degradado são usadas por 100 partes em peso de monômeros. Todos os amidos nativos, tais como amidos de milho, trigo,

aveia, cevada, arroz, milho, batatas, peras, tapioca, sorgo ou sago, são adequados como amidos de partida para a preparação dos amidos degradados a ser usados de acordo com a invenção. Também de interesse são os amidos naturais que têm um alto teor de amilopectina, tais como amido de milho ceroso e amido de batata ceroso. O teor de amilopectina destes amidos é acima de 90%, no geral de 95 a 100%. Amidos modificados quimicamente por eterificação ou esterificação também podem ser usados para a preparação das dispersões de polímero de acordo com a invenção. Tais produtos são conhecidos e são comercialmente disponíveis. Eles são preparados, por exemplo, por esterificação de amido nativo ou amido nativo degradado com ácidos inorgânicos ou orgânicos, seus anidridos ou cloretos. De interesse particular são amidos degradados fosfatados e acetilados. O método mais comumente usado para a eterificação de amidos consiste no tratamento de amido com compostos de halogênio orgânicos, epóxidos ou sulfatos em solução alcalina aquosa. Éteres de amido conhecidos são alquil éteres, hidroxialquil éteres, carboxialquil éteres e alil éteres. Os produtos de reação de amidos com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio também são adequados. Amidos nativos degradados são particularmente preferidos, em particular amidos nativos degradados a maltodextrina.

[00018] A degradação dos amidos pode ser efetuada enzimática, oxidativa ou hidroliticamente pela ação de ácidos ou bases. Amidos degradados são comercialmente disponíveis. Entretanto, um amido natural pode, por exemplo, também ser primeiramente degradado enzimaticamente em um meio aquoso e, depois da interrupção da degradação enzimática, a polimerização de emulsão dos monômeros pode ser realizada de acordo com a invenção na solução aquosa ou dispersão resultante do amido degradado. Os amidos degradados têm, por exemplo, uma viscosidade intrínseca $\eta_i < 0,07$ dl/g, preferivelmente $< 0,05$ dl/g. A viscosidade intrínseca η_i dos amidos degradados é, no geral, na faixa de 0,02 a 0,06 dl/g. A viscosidade

intrínseca η_i é determinada de acordo com DIN EN1628 a uma temperatura de 23 °C.

[00019] As quantidades de amido degradado que são usadas na polimerização de emulsão são preferivelmente de 20 a 50 partes em peso, em particular de 30 a 45 partes em peso, com base em 100 partes em peso dos monômeros a ser polimerizados.

[00020] A invenção também diz respeito a um processo para a preparação de dispersões poliméricas aquosas a base de copolímeros de vinilaromáticos e dienos alifáticos conjugados por copolimerização dos monômeros em um meio aquoso na presença de um amido degradado e de iniciador de radicais livres, em que

(a) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um composto vinil aromático,

(b) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um dieno alifático conjugado,

(c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100, são usadas na copolimerização em emulsão de radical livre, um amido degradado tendo uma viscosidade intrínseca η_i menor que 0,07 dl/g é usado e pelo menos 0,9% em peso, com base nos monômeros usados no geral, de iniciadores selecionados de peroxodissulfatos, peroxossulfatos, azo iniciadores, peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos e peróxido de hidrogênio é usado, pelo menos 30% em peso dos iniciadores sendo inicialmente submetidos juntos com o amido degradado no meio aquoso e os monômeros e os iniciadores remanescentes sendo medidos nesta mistura inicialmente submetida em condições de polimerização.

[00021] Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, de 3 a 10% em peso dos monômeros a ser polimerizados no geral são inicialmente submetidos juntos com a solução aquosa ou dispersão do amido degradado e pelo menos 30% em peso do iniciador no meio aquoso. Os monômeros remanescentes e os iniciadores remanescentes são então medidos nesta mistura inicialmente submetida no início da polimerização em condições de polimerização, mas separadamente um do outro. No geral, um amido nativo degradado tendo uma viscosidade intrínseca η_i de 0,02 a 0,06 dl/g é usado na polimerização de emulsão. Condições de polimerização devem ser entendidas como a mistura de reação que foi aquecida no vaso à temperatura requerida na qual a polimerização acontece. Estas temperaturas são, por exemplo, de 80 a 130 °C, preferivelmente de 90 a 120 °C. A polimerização é preferivelmente realizada em pressão, por exemplo, em pressões de até 15 bar, no geral de 2 a 10 bar.

[00022] Preferivelmente,

(a) de 19,9 a 80 partes em peso de estireno e/ou metilestireno,

(b) de 19,9 a 80 partes em peso de 1,3-butadieno e/ou isopreno,

(c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado, a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100,

são usados na copolimerização em emulsão.

[00023] No geral, a mistura de monômeros usada na copolimerização em emulsão compreende

(a) de 25 a 70 partes em peso de estireno e/ou metilestireno,

(b) de 25 a 70 partes em peso de 1,3-butadieno e/ou isopreno,

(c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100.

[00024] Ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido crotônico, ácido vinilsulfônico, ácido acrilamidometilpropanossulfônico, ácido vinilfosfônico, sais de metal alcalino ou amônio destes ácidos e misturas dos ácidos e/ou sais são preferivelmente usadas como componente (c) da mistura de monômeros na copolimerização em emulsão. Entretanto, os ácidos também podem ser usados na forma parcialmente neutralizada.

[00025] No processo de acordo com a invenção, pelo menos 0,9% em peso, com base nos monômeros a ser polimerizados no geral, de pelo menos um iniciador do grupo que consiste nos peroxodissulfatos, peroxossulfatos, azo iniciadores, peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos e peróxido de hidrogênio é usado, pelo menos 30% em peso dos iniciadores sendo inicialmente submetidos juntos com o amido degradado no meio aquoso e os monômeros e os iniciadores remanescentes sendo medidos nesta mistura inicialmente submetida em condições de polimerização. Preferivelmente, iniciadores solúveis em água são usados, por exemplo, persulfato de sódio, persulfato de potássio, persulfato de amônio, peroxodissulfato de sódio, peroxodissulfato de potássio e/ou peroxodissulfato de amônio.

[00026] Exemplos de iniciadores adequados adicionais são peróxido de dibenzóila, perpivalato de terc-butila, per-2-etilhexanoato de terc-butila, peróxido de di-terc-butila, peróxido de diamila, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de bis(o-toluíla), peróxido de succinila, peracetato de terc-butila, permaleato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, peroctoato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, hidroperóxido de terc-butila, peróxido de

hidrogênio, azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), dicloridrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiroamidina) e dicloridrato de azobis(2-amidinopropano). Os iniciadores são usados, por exemplo, em quantidades de até 2,0% em peso, com base nos monômeros a ser polimerizados. No geral, iniciadores são usados em quantidades de 1,0 a 1,5% em peso, com base nos monômeros.

[00027] De maneira a preparar as dispersões de polímero de acordo com a invenção, uma solução aquosa dos amidos degradados descrita anteriormente e pelo menos 30% em peso da quantidade de iniciador requerida todas juntas são inicialmente submetidas, por exemplo, em um reator que pode ser aquecido que é equipado com um aparato de mistura. A quantidade de iniciador na mistura inicialmente submetida não é mais que 90% em peso, no geral não mais que 60% em peso, da quantidade requerida no geral para a polimerização dos monômeros. O amido degradado produz boa dispersão dos monômeros e estabilização dos polímeros finamente divididos resultantes. Na polimerização de emulsão pelo menos enxerto parcial do amido degradado acontece, que amido é então firmemente incorporado no polímero que se forma.

[00028] De maneira a promover a dispersão dos monômeros no meio aquoso, os colóides e/ou emulsificantes protetores normalmente usados como dispersantes podem ser usados. Uma descrição detalhada de colóides protetores adequados é encontrada em Houben-Weila, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Emulsificantes adequados são substâncias de superfície ativa cuja massa molar M_w é no geral abaixo de 2.000, embora a massa molar M_w dos colóides protetores possa ser até 50.000.

[00029] Emulsificantes adequados são, por exemplo, álcoois graxos C_8 a C_{36} etoxilados tendo um grau de etoxilação de 3 a 50, alquilfenóis mono-, di-

e tri-C₄- a C₁₂-etoxilados tendo um grau de etoxilação de 3 a 50, sais de metal alcalino de ésteres de dialquila de ácido sulfossuccínico, sais de metal alcalino e de amônio de sulfatos de alquila C₈- a C₁₂, sais de metal alcalino e de amônio de ácidos alquil C₁₂- a C₁₈- sulfônicos e sais de metal alcalino e de amônio de ácidos alquilaril C₉- a C₁₈- sulfônicos. Se emulsificantes e/ou colóides protetores forem concomitantemente usados como auxiliares para dispersar os monômeros, as quantidades usadas destes são, por exemplo, de 0,1 a 5% em peso, com base nos monômeros.

[00030] A mistura inicialmente submetida também pode compreender uma semente de poliestireno, isto é uma dispersão aquosa de poliestireno finamente dividido tendo um diâmetro de partícula de 20 a 40 nm.

[00031] De maneira a modificar as propriedades dos polímeros, a polimerização de emulsão pode, se apropriado, ser realizada na presença de pelo menos um regulador de polimerização. Exemplos de reguladores de polimerização são compostos orgânicos que compreendem enxofre na forma ligada, tais como dodecil mercaptano, tioglicol, etiltioetanol, sulfito de di-n-butila, sulfito de di-n-octila, sulfito de difenila, disulfito de diisopropila, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiônico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético e tiouréia. Reguladores de polimerização adequados são aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído e propionaldeído, ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, formato de sódio ou formato de amônio, álcoois, tal como, em particular, isopropanol, e compostos fosforosos, tal como hipofosfito de sódio. Se um regulador for usado na polimerização, a quantidade usada em cada caso é, por exemplo, de 0,01 a 5, preferivelmente de 0,1 a 1% em peso, com base nos monômeros usados na polimerização. Os reguladores são preferivelmente medidos na mistura inicialmente submetida junto com os monômeros. Entretanto, eles também podem estar parcial ou completamente presentes na mistura inicialmente

submetida.

[00032] A polimerização de emulsão é efetuada em um meio aquoso. Isto pode ser, por exemplo, água completamente desmineralizada ou misturas de água e um solvente miscível nele, tais como metanol, etanol ou tetraidrofurano. De maneira a polimerizar os monômeros, uma solução aquosa do amido degradado é primeiramente preparada. Esta solução pode compreender, se apropriado, colóide protetor e/ou um emulsificante na forma dissolvida e, se apropriado, uma semente de poliestireno. A solução aquosa usada como a mistura inicialmente submetida é preferivelmente aquecida à temperatura na qual a polimerização dos monômeros acontece ou a uma temperatura que é, por exemplo, de 5 a 20 °C abaixo da temperatura de polimerização, antes de pelo menos 30% da quantidade de iniciador requerida no geral seja adicionada à mistura inicialmente submetida. Assim que a temperatura de polimerização respectivamente desejada é alcançada ou em um instante de tempo de 1 a 15 minutos, preferivelmente de 5 a 15 minutos, depois de alcançar a temperatura de polimerização, a medição dos monômeros é iniciada. Eles podem ser bombeados no reator, por exemplo, continuamente no curso de, por exemplo, 60 minutos a 10 horas, no geral no curso de 2 a 4 horas. A adição em etapas dos monômeros também é possível.

[00033] Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, de 3 a 10% em peso dos monômeros a ser polimerizados no geral são inicialmente submetidos no reator junto com os constituintes mencionados anteriormente e o conteúdo do reator é então aquecido a temperatura de polimerização, pelo menos 30% em peso da quantidade de iniciador preferivelmente sendo adicionada logo antes de alcançar a temperatura de polimerização, da forma descrita anteriormente, e os monômeros remanescentes então sendo medidos da forma estabelecida anteriormente. Depois do final da polimerização, se apropriado, mais iniciador pode ser adicionado à mistura de reação e uma pós polimerização

realizada na mesma temperatura ou uma temperatura menor ou maior como no caso da polimerização principal. De maneira a completar a reação de polimerização, é suficiente, na maioria dos casos, agitar a mistura de reação, por exemplo, por de 1 a 3 horas na temperatura de polimerização depois da adição de todos os monômeros.

[00034] O pH pode ser, por exemplo, de 1 a 5 durante a polimerização. Depois da polimerização, o pH é ajustado, por exemplo, para um valor de 6 a 7. Virtualmente dispersões aquosas sem coágulo são obtidas. A quantidade de coágulo é na faixa de ppm e é mostrada nos exemplos, de 8 a 25 ppm.

[00035] Uma dispersão polimérica aquosa cujas partículas dispersas têm um diâmetro de partícula médio de 80 a 150 nm é obtida. O diâmetro de partícula médio das partículas de polímero foi determinado por espalhamento de luz dinâmico em um 0,005 a 0,01% em peso de dispersão polimérica aquosa a 23 °C com a ajuda de um Autosizer IIC da Malvern Instruments, England. Os dados são baseados, em cada caso, no diâmetro médio da avaliação cumulativa (média z cumulativa) da função de autocorrelação medida de acordo com 13321 padrão da ISO.

[00036] Em uma modalidade, o teor de sólidos da dispersão polimérica aquosa de acordo com a invenção é mais que 55% em peso, por exemplo, pelo menos 60% em peso. Um teor de sólidos correspondentemente alto pode ser alcançado, por exemplo, por ajuste correspondente da quantidade de água usada na polimerização de emulsão e/ou das quantidades de monômeros.

[00037] Em uma modalidade, a copolimerização em emulsão é efetuada na ausência de um emulsificante e/ou sem uso de semente de polímero.

[00038] As dispersões poliméricas aquosas de acordo com a invenção são usadas como aglutinante, adesivo, cola para fibras ou para a produção de coberturas. Elas são preferivelmente usadas como aglutinantes em pastas para revestimento de papel. Pastas para revestimento de papel normalmente compreendem pelo menos um pigmento que é disperso em água e um

aglutinante orgânico, por exemplo, uma dispersão de polímero a base de um copolímero estireno-acrilato carboxilado (Acronal[®] S 728 da BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen). Por exemplo, de 5 a 25 partes em peso de um aglutinante orgânico são usadas por 100 partes em peso de um pigmento inorgânico. Papéis que foram revestidos com pastas para revestimento de papel que compreendem as dispersões poliméricas aquosas de acordo com a invenção como aglutinantes têm uma resistência ao pique muito alta. As dispersões de acordo com a invenção conferem uma força de ligação às pastas para revestimento de papel maior que as dispersões de polímero conhecidas mais intimamente compatíveis, cf. exemplo comparativo 1.

[00039] As dispersões poliméricas aquosas de acordo com a invenção também podem ser usadas como colas. Elas são adequadas tanto para colar fibras de tecido quanto para colar fibras minerais, em particular fibras de vidro. Devido à sua boa força adesiva elas também podem ser usadas como um adesivo e para a produção de coberturas.

Exemplos

[00040] A menos que de outra forma evidente no contexto, os dados em porcentagem estão sempre em porcentagem em peso.

[00041] Os teores de sólidos foram determinados secando uma quantidade definida da respectiva dispersão de copolímero aquosa (cerca de 5 g) a 140 °C em um forno de secagem até peso constante. Em cada caso duas medições separadas foram realizadas. Os valores estabelecidos nos exemplos são valores médios destes dois resultados medidos.

[00042] A determinação da temperatura de transição vítrea foi efetuada de acordo com DIN 53765 por meio de um aparato DSC820, série TA8000, da Mettler-Toledo Int. Inc.

[00043] A quantidade de coágulo na dispersão diz respeito às partículas cujo diâmetro é $> 45 \mu\text{m}$. Ele foi determinado filtrando a dispersão acabada por meio de uma peneira tendo um diâmetro de poro conhecido.

[00044] Os diâmetros de partícula médios das partículas de polímero foram determinados por espalhamento de luz dinâmico em um 0,005 a 0,01% de concentração em peso de dispersão polimérica aquosa a 23 °C por meio de um Autosizer IIC da Malvern Instruments, England. O diâmetro médio da avaliação cumulativa (média z cumulativa) da função de autocorrelação medida (13321 padrão da ISO) é estabelecido.

[00045] A viscosidade intrínseca η_i foi determinada de acordo com DIN EN 1628 a uma temperatura de 23 °C.

[00046] Nos exemplos, os seguintes materiais de partida foram usados:

Emulsificante A: sulfonato de arila (Disponil® LDPS 20 da Cognis)

Amido degradado A: comercialmente disponível 67% de concentração de maltodextrina aquosa tendo uma viscosidade intrínseca η_i de 0,052 dl/g.

Exemplo 1

710 g de água desmineralizada, 41 g de um 33% de concentração em peso de semente de poliestireno aquosa (tamanho de partícula 30 nm), 16 partes em peso de emulsificante A e 806 g do amido degradado A foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos de medição. O conteúdo do reator foi então aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm). Assim que uma temperatura de 85 °C foi alcançada, 129 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso foram adicionados. Depois de 10 minutos, começando no mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente no curso de 360 minutos e alimentação 2 no curso de 390 minutos, em vazões constantes. Os fluxos de alimentação 1A e alimentação 1B foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi

continuou reagindo naturalmente por mais 2 horas a 90 °C. Daí em diante, o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,5 foi estabelecido com um NaOH aquoso 15% de concentração em peso e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica. O coágulo formado foi separado da dispersão por filtração sobre uma peneira (tamanho do pescoço 100 microns).

Alimentação 1A

Mistura homogênea

664 g de água desmineralizada

12 g de solução de dodecil sulfato de sódio aquosa 15% de concentração em peso

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacônico

Alimentação 1B

Mistura homogênea

1026 g de estireno

21 g de terc-dodecil mercaptano

793 g de butadieno

Alimentação 2

360 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 3,5% de concentração em peso.

[00047] A dispersão aquosa (D1) obtida teve um teor de sólidos de 52% em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 23 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea do polímero foi determinada como 10 °C e o tamanho de partícula como 141 nm.

Exemplo 2

712 g de água desmineralizada, 41 g de 33% de concentração em peso de semente de poliestireno aquosa (tamanho de partícula 30 nm, com 16 partes em peso de emulsificante Disponil® LDPS 20 da Cognis) e 806 g de

um 67% de concentração em peso de maltodextrin (Roclys C1967S, Roquette) e em cada caso 5% em peso das alimentações 1A e 1B foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos de medição. Daí em diante o conteúdo do reator foi aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm) e, alcançando 85 °C, 128 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso foram adicionados. Depois de 10 minutos, começando no mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente no curso de 360 minutos, e alimentação 2 no curso de 390 minutos, em vazões constantes. Os fluxos de alimentação 1A e alimentação 1B foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi continuou reagindo naturalmente por mais 2 horas a 90 °C. Daí em diante, o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,5 foi estabelecido com um NaOH aquoso 15% de concentração em peso e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica.

Alimentação 1A

Mistura homogênea

664 g de água desmineralizada

12 g de uma solução de dodecil sulfato de sódio aquosa 15% de concentração em peso

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacônico

Alimentação 1B

Mistura homogênea

1026 g de estireno

22 g de terc-dodecil mercaptano

793 g de butadieno

Alimentação 2

360 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 3,5% de concentração em peso.

[00048] A dispersão aquosa (D2) obtida teve um teor de sólidos de 51% em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 13 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea foi determinada a 11 °C e o tamanho de partícula como 126 nm.

Exemplo 3

712 g de água desmineralizada, 806 g do amido degradado A e em cada caso 5% em peso das alimentações 1A e 1B foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos de medição. Daí em diante o conteúdo do reator foi aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm) e, alcançando 85 °C, 129 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso foram adicionados. Depois de 10 minutos, começando no mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente no curso de 360 minutos, e alimentação 2 no curso de 390 minutos, em vazões constantes. Os fluxos de alimentação 1A e alimentação 1B foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi continuou reagindo naturalmente por mais 2 horas a 90 °C. Daí em diante o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,5 foi estabelecido com um NaOH aquoso 15% de concentração em peso e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica.

Alimentação 1A

Mistura homogênea

671 g de água desmineralizada

12 g de uma solução de dodecil sulfato de sódio aquosa 15% de concentração em peso

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacônico

Alimentação 1B

Mistura homogênea

1026 g de estireno

21 g de terc-dodecil mercaptan

693 g de butadieno

Alimentação 2

360 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 3,5% de concentração em peso.

[00049] A dispersão aquosa (D3) obtida teve um teor de sólidos de 52% em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 21 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea foi determinada a 10 °C e o tamanho de partícula como 127 nm.

Exemplo 4

710 g de água desmineralizada, 42 g de 33% de concentração em peso de semente de poliestireno aquosa (tamanho de partícula 30 nm, com 16 partes em peso de emulsificante Disponil® LDPS 20 da Cognis) e 806 g de um 67% de concentração em peso de maltodextrin (Roclys C1967S, Roquette) foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos de medição. Daí em diante o conteúdo do reator foi aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm) e, alcançando 85 °C, 77 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso foram adicionados. Depois de 10 minutos, começando no mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente no curso de 360 minutos, e alimentação 2 no curso de 390 minutos, em vazões constantes. Os fluxos de alimentação 1A e alimentação 1B foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da

entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi continuou reagindo naturalmente por mais 2 horas a 90 °C. Daí em diante o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,5 foi estabelecido com um 15% de concentração em peso de NaOH e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica.

Alimentação 1A

Mistura homogênea

710 g de água desmineralizada

12 g de uma solução de dodecil sulfato de sódio aquosa 15% de concentração em peso

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacônico

Alimentação 1B

Mistura homogênea

1026 g de estireno

22 g de terc-dodecil mercaptan

693 g de butadieno

Alimentação 2

360 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 3,5% de concentração em peso.

[00050] A dispersão aquosa (D4) obtida teve um teor de sólidos de 50% em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 10 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea foi determinada a 9 °C e o tamanho de partícula como 145 nm.

Exemplo 5

643 g de água desmineralizada, 537 g do amido degradado A e em cada caso 5% em peso das alimentações 1A e 1B foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos

de medição. Daí em diante o conteúdo do reator foi aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm) e, alcançando 85 °C, 129 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso foram adicionados. Depois de 10 minutos, começando no mesmo tempo, a quantidade remanescente (em cada caso 95%) de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente no curso de 360 minutos, e alimentação 2 no curso de 390 minutos, em vazões constantes. Os fluxos de alimentação 1A e alimentação 1B foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi continuou reagindo naturalmente por mais 2 horas a 90 °C. Daí em diante o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,5 foi estabelecido com um NaOH aquoso 15% de concentração em peso e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica.

Alimentação 1A

Mistura homogênea

642 g de água desmineralizada

12 g de uma solução de dodecil sulfato de sódio aquosa 15% de concentração em peso

72 g de ácido acrílico

9 g de ácido itacônico

Alimentação 1B

Mistura homogênea

1026 g de estireno

22 g de terc-dodecil mercaptano

693 g de butadieno

Alimentação 2

360 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 3,5% de concentração em peso.

[00051] A dispersão aquosa (D5) obtida teve um teor de sólidos de 51%

em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 8 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea foi determinada a 10 °C e o tamanho de partícula como 137 nm.

Exemplo comparativo 1 análogo ao exemplo 6 de WO-A-99/09251

Amido degradado B: hidroxietil-amido, degradado de acordo com os dados em WO 99/09251, teor de sólidos: 38,2% em peso.

Polimerização

2.030 g do amido degradado B foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos de medição. O conteúdo do reator foi então aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm). Alcançando uma temperatura de cerca de 90 °C, 5 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 3,5% de concentração em peso foram adicionados. Depois de 5 minutos, começando no mesmo tempo, alimentação 1 e alimentação 2 foram medidos continuamente no curso de 480 minutos em vazões constantes. Os fluxos foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi continuou reagindo naturalmente por mais hora a 90 °C. Daí em diante o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,2 foi estabelecido com um NaOH aquoso 15% de concentração em peso e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica.

Alimentação 1

Mistura homogênea

484 g de estireno

342 g de butadieno

Alimentação 2

170 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 3,5% de concentração.

[00052] A dispersão aquosa (CD1) obtida teve um teor de sólidos de 49%

em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 500 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea foi determinada a 8 °C e o tamanho de partícula como 138 nm.

Exemplo 6

564 g de água desmineralizada e 895 g do amido degradado A foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos de medição. Daí em diante o conteúdo do reator foi aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm), e, alcançando 85 °C, 143 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso foram adicionados. Daí em diante, começando no mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente no curso de 360 minutos, e alimentação 2 no curso de 390 minutos, em vazões constantes. Os fluxos de alimentação 1A e alimentação 1B foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi continuou reagindo naturalmente por mais 2 horas a 90 °C. Daí em diante o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,5 foi estabelecido com um 15% de concentração em peso de NaOH e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica.

Alimentação 1A, mistura homogênea de

450 g de água desmineralizada

8 g de uma solução de dodecil sulfato de sódio aquosa 15% de concentração em peso

60 g de ácido acrílico

20 g de ácido itacônico

Alimentação 1B, mistura homogênea de

1140 g de estireno

24 g de terc-dodecil mercaptano

780 g de butadieno

Alimentação 2

142 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso.

[00053] A dispersão aquosa (D6) obtida teve um teor de sólidos de 60% em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 18 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea foi determinada como 6 °C e o tamanho de partícula como 140 nm.

Exemplo 7

643 g de água desmineralizada e 761 g do amido degradado A foram inicialmente submetidas a temperatura ambiente e em uma atmosfera de nitrogênio em um reator resistente à pressão de 6 L equipado com um agitador MIG e 3 aparatos de medição. Daí em diante o conteúdo do reator foi aquecido a 90 °C com agitação (180 rpm) e, alcançando 85 °C, 122 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso foram adicionados. Daí em diante, começando no mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente no curso de 360 minutos, e alimentação 2 no curso de 390 minutos, em vazões constantes. Os fluxos de alimentação 1A e alimentação 1B foram homogeneizados durante o tempo de medição total logo depois da entrada no reator. Daí em diante o conteúdo do reator foi continuou reagindo naturalmente por mais 2 horas a 90 °C. Daí em diante o conteúdo do reator foi resfriado a temperatura ambiente, um pH de 6,5 foi estabelecido com um 15% de concentração em peso de NaOH e o recipiente resistente à pressão foi deixado abaixar para pressão atmosférica.

Alimentação 1A

mistura homogênea de

976 g de água desmineralizada

51 g de ácido acrílico

17 g de ácido itacônico

Alimentação 1B

mistura homogênea de

969 g de estireno

15 g de terc-dodecil mercaptano

663 g de butadieno

Alimentação 2

122 g de uma solução de persulfato de sódio aquosa 7% de concentração em peso.

[00054] A dispersão aquosa (D7) obtida teve um teor de sólidos de 50% em peso, com base no peso total da dispersão aquosa, e compreendeu 7 ppm de coágulo. A temperatura de transição vítrea foi determinada como 7 °C e o tamanho de partícula como 138 nm.

[00055] As dispersões poliméricas aquosas preparadas de acordo com os exemplos 1 a 5 e exemplo comparativo 1 foram usadas como aglutinantes para pastas para revestimento de papel.

Preparação das pastas para revestimento de papel:

Preparação da tira de papel de revestimento

[00056] A preparação da tira de papel de revestimento foi efetuada em uma unidade de agitação (Deliteur) na qual os componentes individuais foram alimentados sucessivamente. Os pigmentos foram adicionados na forma pré-dispersa (lama).

[00057] Componentes adicionais foram adicionados depois dos pigmentos, a sequência correspondente à sequência na formulação de tira de papel de revestimento estabelecida.

[00058] O teor de sólidos final foi estabelecido pela adição de água.

Revestimento na usina piloto

[00059] As pastas para revestimento de papel descritas anteriormente foram aplicadas a um papel de base sem madeira não revestido na usina de

revestimento piloto da BASF. Os seguintes parâmetros experimentais foram escolhidos:

Formulação de tira de papel de revestimento: 70 partes de carbonato finamente dividido

30 partes de argila finamente dividida

10 partes de aglutinante de tira de papel de revestimento

0,5 parte de auxiliar de reologia (CMC)

Dados da tira de papel de revestimento: teor de sólidos 66%

Cisalhamento em baixa viscosidade (Brookfield RVT, giro 4, 100 rpm) 1200 - 1500 mPas

Cisalhamento em alta viscosidade (Thermo-Haake RS 600)

cf. Tabela

Método de aplicação: método de revestimento da pá

Determinação da pressão de contato da pá sobre a distância da pressão de contato em mm

cf. Tabela

Papel base: sem madeira, 70 g/m²

Quantidade aplicada: 10 g/m² a cada um de ambos os lados

Secagem: por meio de ar quente e radiadores de IV a 4,5% de umidade residual.

[00060] Os papéis revestidos foram então calandrados (90 °C, 300 m/min, 200 kn/m de pressão de arrancada) e cortados no tamanho de impressão adequado para um subsequente experimento de impressão em ofsete alimentado por folha.

Determinação do número de partículas realçadas (partícula/cm²)

[00061] Os papéis foram impressos usando um ajuste de tinta de teste especial em uma impressora de impressão em ofsete alimentada com folha de 4 cores (teste de impressão de KCL). Neste caso, o número de partículas realçadas da superfície do papel e depositadas em uma manta de borracha é

usado como uma medida da resistência ao dos papéis. As partículas são contadas visualmente. Quanto menor o número de partículas, mais adequado é o papel para impressão em ofsete.

Teste de offset (teste de laboratório)

[00062] Amostras tendo um tamanho de 240 x 46 mm foram cortadas na direção longitudinal dos papéis a ser testados. Uma quantidade apropriada de tinta de impressão foi adicionada ao rolo de tinta e correu por 1 minuto. Um disco de impressão foi então inserido e pintado por 30 segundos.

[00063] A velocidade de impressão foi 1 m/s. Uma tira de papel foi levada de volta à posição de partida em um suporte de teste de impressão com a tira de papel impressa. Depois de um tempo especificado, o processo de impressão foi iniciado novamente sem substituir o disco de impressão. Este processo foi repetido várias vezes.

[00064] Depois de cada ciclo de impressão, o realce no lado impresso da tira de papel foi estimado visualmente. A tabela estabelece o número de ciclos antes que o realce ocorra para o primeiro tempo. Quanto maior o número de ciclos até a ocorrência do realce, mais adequados são os papéis para impressão em ofsete.

Determinação da viscosidade das pastas para revestimento de papel em alto cisalhamento

[00065] A viscosidade das pastas para revestimento de papel foi medida em um viscosímetro Haake em um gradiente de cisalhamento de 100.000/s e uma temperatura de 23 °C. A viscosidade é estabelecida em mPa·s.

[00066] A tabela estabelece a viscosidade das pastas para revestimento de papel em alto cisalhamento, a distância da pressão de contato em mm da pressão da lâmina doutor da máquina piloto em e a força de ligação, que foi caracterizada com a ajuda dos ciclos de ofsete e o número de partículas realçadas/cm².

Tabela

Dispersão	Viscosidade em alto cisalhamento [mPa·s]	Distância da pressão de contato em mm da lâmina doutor	Ciclos em ofsete	Partículas impressas/cm ²
D1	26	7	5	4
D2	24	7	5	8
D3	25	6,8	5	10
D4	25	7	5	7
D5	25	6,7	5	7
D6	26	7	5	6
D7	25	6,9	5	4
CD1	não mensurável	7	1	2.000

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de dispersões poliméricas aquosas à base de copolímeros de vinilaromáticos e dienos alifáticos conjugados por copolimerização dos monômeros em um meio aquoso na presença de um amido degradado e de iniciador de radicais livres, caracterizado pelo fato de que

(a) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um composto vinil aromático,

(b) de 19,9 a 80 partes em peso de pelo menos um dieno alifático conjugado,

(c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100,

são usadas na copolimerização em emulsão de radical livre, um amido degradado tendo uma viscosidade intrínseca η_i menor que 0,07 dl/g é usado e pelo menos 0,9% em peso, com base nos monômeros usados no geral, de iniciadores selecionados de peroxodissulfatos, peroxossulfatos, azo iniciadores, peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos e peróxido de hidrogênio é usado, pelo menos 30% em peso dos iniciadores inicialmente sendo submetidos juntos com o amido degradado no meio aquoso e os monômeros e os iniciadores remanescentes sendo medidos nesta mistura inicialmente submetida em condições de polimerização.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que de 3 a 10% em peso dos monômeros a serem polimerizados no geral são inicialmente submetidos no meio aquoso.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2,

caracterizado pelo fato de que um amido nativo degradado tendo uma viscosidade intrínseca η_i de 0,02 a 0,06 dl/g é usado na copolimerização em emulsão.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que

(a) de 19,9 a 80 partes em peso de estireno e/ou metilestireno,

(b) de 19,9 a 80 partes em peso de 1,3-butadieno e/ou isopreno,

(c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100,

são usadas na copolimerização em emulsão.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que

(a) de 25 a 70 partes em peso de estireno e/ou metilestireno,

(b) de 25 a 70 partes em peso de 1,3-butadieno e/ou isopreno,

(c) de 0,1 a 10 partes em peso de pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e

(d) de 0 a 20 partes em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado,

a soma das partes em peso dos monômeros (a), (b), (c) e (d) sempre sendo 100,

são usadas na copolimerização em emulsão.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido crotônico, ácido vinilsulfônico, ácido

acrilamidometilpropanossulfônico, ácido vinilfosfônico, sais de metal alcalino ou amônio destes ácidos e misturas dos ácidos e/ou sais são usados como componente (c) na mistura de monômeros na copolimerização em emulsão.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que de 15 a 60 partes em peso de um amido degradado são usados por 100 partes em peso dos monômeros na copolimerização em emulsão.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que persulfato de sódio, persulfato de potássio, persulfato de amônio, peroxodissulfato de sódio, peroxodissulfato de potássio e/ou peroxodissulfato de amônio são usados como iniciador.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a copolimerização em emulsão é efetuada na ausência de um emulsificante e/ou sem uso de semente de polímero.

10. Dispersão polimérica aquosa, caracterizada pelo fato de que tem um tamanho de partícula médio de 80 a 150 nm e é proveniente de copolimerização em emulsão de radical livre conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

11. Dispersão polimérica aquosa, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o teor de sólidos é maior do que 55% em peso.

12. Uso de dispersão polimérica aquosa conforme definidas na reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que é como um aglutinante, adesivo, cola para fibras ou para a produção de coberturas.