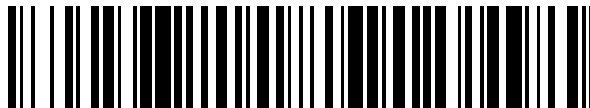


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 828 041**

51 Int. Cl.:

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

C08F 20/12 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2016 PCT/FI2016/050931**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2017 WO17115012**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2016 E 16881326 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3397810**

54 Título: **Agente de encolado de superficie catiónica**

30 Prioridad:

31.12.2015 FI 20156045

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

25.05.2021

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**LEPO, ANNELI;
TURUNEN, ELSI y
TURKKI, TARJA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 828 041 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

Agente de encolado de superficie catiónica

Campo Técnico de la Invención

5 La presente invención se refiere al encolado de superficie de papel y cartón, en particular, a una dispersión polimérica acuosa catiónica para el encolado de superficie de papel y cartón.

Antecedentes de la invención

10 Los acrilatos de poliestireno, que contienen un estabilizador polimérico catiónico/coloide protector y un polímero hidrófugo con acrilato poliestireno y que se polimerizan por medio de la polimerización en dos etapas, se utilizan ampliamente en el encolado de superficie. Hasta ahora, los monómeros de acrilato con amina cuaternaria se han utilizado junto con acrilatos con amina terciaria ya que una gran proporción de agua conteniendo acrilato con amina cuaternaria incrementa la distribución de tamaño de partícula de la dispersión. Una de las desventajas asociadas a los agentes de encolado catiónicos existentes es que, debido al tamaño de partícula demasiado grande, el rendimiento del encolado es bajo.

Descripción breve de la invención

15 Un objetivo de la presente invención es, de este modo, proporcionar un agente de encolado basado en acrilato (poliestireno) que resuelva los problemas anteriores. Los objetivos de la invención se alcanzan por medio de una dispersión polimérica acuosa, un método para la preparación de dicha dispersión polimérica acuosa, una composición de encolado que comprende dicha dispersión polimérica acuosa y un método de encolado que utiliza dicha dispersión acuosa, estando todos caracterizados por lo declarado en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en las reclamaciones dependientes.

20 La invención se basa en el hallazgo sorprendente que la provisión de una dispersión prepolimérica, que comprende al menos una amina cuaternaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquil(met)acrilato con un ácido mineral o un ácido orgánico y/o de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquil(met)acrilamida con un ácido mineral o un ácido orgánico y que se obtiene realizando la polimerización por dispersión en un disolvente de polimerización que comprende ácido carboxílico C1-6 y anhídrido carboxílico C1-6, que permite la preparación de dispersiones poliméricas acuosas que son agentes de encolado de superficie particularmente eficaces para la fabricación de papel y cartón.

El documento de patente US 2002040088 A1 se refiere a las dispersiones poliméricas acuosas catiónicas utilizadas para el encolado interno y el encolado de superficie de papel, cartón y cartulina.

30 El documento de patente US 2012083563 A1 describe dispersiones poliméricas acuosas que se obtienen por polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en una solución acuosa de un prepolímero catiónico como un dispersante.

Descripción breve de las figuras

35 En el siguiente, se describirá la invención con mayor detalle a través de las realizaciones preferidas en relación con las figuras adjuntas, en las que

La figura 1 muestra la capacidad de absorción del agua determinada por el método de Cobb.

Descripción detallada de la invención

En este documento se proporciona una dispersión polimérica acuosa (A) que se obtiene por copolimerización en emulsión por radicales libres de una primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- 40 (a) del 0 al 75% en peso de al menos un estireno sustituido opcionalmente,
 (b) del 15 al 100% en peso de al menos un C1-C4-alquil(met)acrilato, y
 (c) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,

en donde la suma (a) + (b) + (c) es 100%,

en presencia de un primer iniciador de radicales libres y

45 una composición prepolimérica acuosa (B) que se obtiene por copolimerización en emulsión por radicales libres, en un disolvente de polimerización que comprende ácido carboxílico C1-6 y anhídrido del ácido carboxílico C1-6 y una segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- (i) del 5 al 50% en peso de al menos una amina cuaternaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilato con un ácido mineral o un ácido orgánico y/o de una sal cuaternaria de (met)acrilamida de N,N,N-tri(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilamida con un ácido mineral o un ácido orgánico,
- 5 (ii) del 0 al 40% en peso de al menos una amina terciaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de N,N-di(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilato y/o N,N-di(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilamida,
- (iii) del 10 al 95% en peso de al menos un estireno sustituido opcionalmente,
- (iv) del 0 al 50% en peso de al menos un C1-C4-alkuil(met)acrilato, y
- 10 (v) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,

en donde la suma (i) + (ii) + (iii) + (iv) + (v) es 100%,

en presencia de un segundo iniciador de radicales libres, y añadiendo agua a la composición polimérica obtenida para obtener una composición polimérica acuosa.

15 La presente dispersión polimérica acuosa (A) se puede obtener por polimerización en emulsión de una primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de una composición prepolimérica acuosa (B). Esta etapa se conoce en este documento como la segunda etapa de la polimerización.

20 La composición prepolimérica acuosa (B) se puede preparar a partir de una segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende, en particular, (i) al menos una amina cuaternaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilato con un ácido mineral o un ácido orgánico y/o de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilamida con un ácido mineral o un ácido orgánico, en presencia de un (segundo) iniciador de polimerización en un disolvente de polimerización que comprende ácido carboxílico de C1-6 y anhídrido del ácido carboxílico de C1-6. Esta etapa se conoce en este documento como la primera etapa de la polimerización.

25 Por consiguiente, en este documento se proporciona además un proceso para la preparación de una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo definido en este documento y de aquí en adelante, que comprende la polimerización por radicales libres, en un disolvente de polimerización que comprende ácido carboxílico C1-6 y anhídrido del ácido carboxílico C1-6, en presencia de un segundo iniciador de radicales libres de una segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- 30 (i) del 5 al 50% en peso de al menos una amina cuaternaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilato con un ácido mineral o un ácido orgánico y/o de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilamida con un ácido mineral o un ácido orgánico,
- (ii) del 0 al 40% en peso de al menos una amina terciaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de N,N-di(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilato y/o N,N-di(C1-4-alkuil)amino C1-4-alkuil(met)acrilamida,
- 35 (iii) del 10 al 95% en peso de al menos un estireno sustituido opcionalmente,
- (iv) del 0 al 50% en peso de al menos un C1-C4-alkuil(met)acrilato, y
- (v) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,

en donde la suma (i) + (ii) + (iii) + (iv) + (v) es 100%,

40 añadiendo agua a la composición polimérica obtenida para obtener una composición polimérica acuosa (B) y copolimerizando en presencia de dicha composición prepolimérica acuosa (B) y de un sistema redox soluble en agua que comprende un primer iniciador de radicales libres para la copolimerización en emulsión por radicales libres de una primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- (a) del 0 al 75% en peso de al menos un estireno sustituido opcionalmente,
- 45 (b) del 15 al 100% en peso de al menos un C1-C4-alkuil(met)acrilato,
- (c) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,

en donde la suma (a) + (b) + (c) es 100%,

para obtener una dispersión polimérica acuosa (A).

La cantidad de monómero(s) del grupo (i) es hasta el 50% del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Normalmente, la cantidad de monómero(s) del grupo (i) es del 10 al 40%, preferiblemente del 15 al 30% del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.

5 La segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados también puede comprender hasta el 40% en peso del/de los monómero(s) del grupo (ii) del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, es decir, al menos una amina terciaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de N,N-di(C1-4-alkil)amino C1-4-alkil(met)acrilato y/o N,N-di(C1-4-alkil)amino C1-4-alkil(met)acrilamida. Sin embargo, la presencia de monómeros de aminas terciarias insaturadas no es necesaria para obtener las propiedades de encolado y/o de tamaño de partícula deseadas. De este modo, la presencia de (ii) no es necesaria para la composición prepolimérica, pero se tolera. Preferiblemente, la cantidad de monómero(s) del grupo (ii) es del 0%. Cuando (ii) está presente en la composición prepolimérica, la cantidad de (ii) no debería exceder la de (i). De este modo, la relación entre (i) y (ii) es preferiblemente de 1:<1.

15 La segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados comprende además del 10 al 95% en peso del/de los monómero(s) del grupo (iii) del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Preferiblemente, la cantidad de monómero(s) del grupo (iii) es del 60 al 80% del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.

20 La segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados también puede comprender hasta el 50% en peso del/de los monómero(s) del grupo (iv) del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, la presencia de monómeros del grupo (iv) no es necesaria. De este modo, preferiblemente, la cantidad de monómero(s) del grupo (iv) es del 0%.

La segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados también puede comprender hasta el 10% en peso del/de los monómero(s) del grupo (v) del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, la presencia de monómeros del grupo (v) no es necesaria. De este modo, preferiblemente, la cantidad de monómero(s) del grupo (v) es del 0%.

25 Durante la primera etapa de la polimerización, los monómeros (i) a (v) se polimerizan por un método de polimerización en solución en un disolvente de polimerización que también puede comprender agua. Esta agua suele estar comprendida normalmente en los materiales iniciadores de los monómeros. Ejemplos de ácidos carboxílicos C1-6 incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico. El ácido carboxílico C1-6 preferido es el ácido acético. Se pueden utilizar los ácidos monocarboxílicos C1-6 y los ácidos dicarboxílicos C1-6 saturados, utilizándose preferiblemente los ácidos monocarboxílicos C1-6 saturados. Los ácidos carboxílicos C1-6 saturados pueden portar opcionalmente sustitutos adicionales tales como grupos hidroxilo. La polimerización en solución se lleva a cabo preferiblemente en ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido caproico, ácido hidroxipropiónico o ácido hidroxibutírico. También se pueden utilizar mezclas de diferentes ácidos carboxílicos C1-6 saturados. La polimerización en solución se lleva a cabo preferiblemente en ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido hidroxipropiónico, en particular, preferiblemente, en ácido acético. Ejemplos de anhídridos carboxílicos C1-6 incluyen anhídrido fórmico, anhídrido acético, anhídrido propiónico y anhídrido butírico. Los anhídridos también pueden portar sustitutos tales como grupos hidroxilo. El anhídrido carboxílico C1-6 preferido es el anhídrido acético.

40 Durante la primera etapa de la polimerización, los monómeros se utilizan en relación con el disolvente de polimerización en una cantidad tal que se obtengan composiciones prepoliméricas iniciales con un contenido de polímero del 10 al 40% en peso, preferiblemente del 13 al 20% en peso. Esto no incluye la cantidad de agua añadida tras la etapa de la polimerización. La composición prepolimérica acuosa (B), a la que se ha añadido agua, se utiliza entonces durante la segunda etapa de la polimerización. Durante la segunda etapa de la polimerización, se utilizan desde 0.1 hasta 10, preferiblemente desde 0.8 hasta 3, partes por peso, en base a una parte por peso del prepolímero, de una primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.

50 Preferiblemente, la primera etapa de la polimerización, para la preparación de la composición prepolimérica acuosa (B), se realiza en presencia de al menos un regulador de la polimerización. Los reguladores de la polimerización adecuados incluyen, por ejemplo, mercaptanos, tales como etilmercaptano, n-butil mercaptano, terc-butil mercaptano, n-dodecil mercaptano y n-tetradecil mercaptano. Cuando se utilizan reguladores de la polimerización, las cantidades del regulador de la polimerización son preferiblemente desde el 0.1 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0.3 hasta el 5% en peso. Los polímeros preparados durante la primera etapa tienen una masa molar relativamente baja, por ejemplo, peso molecular desde 1000 hasta 100000, preferiblemente desde 5000 hasta 50000 (conforme a lo determinado por cromatografía de exclusión por tamaño) La determinación de la distribución del peso molecular y del peso molecular medio de la masa se puede llevar a cabo por métodos conocidos por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, cromatografía por permeación de gel, dispersión de luz o ultracentrifugación.

55 Los monómeros del grupo (i) incluyen sales cuaternarias de N,N,N-tri(C1-4-alkil)amino C1-4-alkilacrilatos, N,N,N-tri(C1-4-alkil)amino C1-4-alkilmetacrilatos, N,N,N-tri(C1-4-alkil)amino C1-4-alkilacrilamidas, N,N,N-tri(C1-4-alkil)amino C1-4-alkilmetacrilamidas y mezclas de los mismos. Los grupos catiónicos también se pueden originar a partir de monómeros seleccionados de 2-(dimetilamino) etil acrilato bencil cloruro, 2-(dimetilamino)etil acrilato

dimetilsulfato, 2-dimetilaminoetil metacrilato dimetilsulfato, y dialildimetilamonio cloruro. Preferiblemente, los monómeros del grupo (i) incluyen sales cuaternarias de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilacrilatos, N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilmetacrilatos y mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos del grupo (i) incluyen sales cuaternarias de acrilatos de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilacrilatos, N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilmetacrilatos con ácido mineral, tales como sales cuaternarias de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilacrilatos con HCl. Particularmente, los monómeros preferidos del grupo (i) son [2(metacriloxi)etil]trimetilamonio cloruro y [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro.

Los monómeros del grupo (ii) incluyen, por ejemplo, las aminas terciarias de N,N-di(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilacrilatos, N,N-di(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilmetacrilatos, N,N-di(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilacrilamidas, N,N-di(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilmetacrilamidas y mezclas de los mismos, preferiblemente aminas terciarias N,N-di(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilacrilatos, N,N-di(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilmetacrilatos y mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos del grupo (ii) incluyen las aminas terciarias N,N-dimetilaminoalquilo C1-4 acrilatos y N,N-dimetilaminoalquilo C1-4 metacrilatos, tales como N,N-dimetilaminoetil C1-4(met)acrilatos. Particularmente, los monómeros preferidos del grupo (ii) son dimetilaminoetil metacrilato y dimetilaminoetil acrilato, dimetilaminopropil metacrilato.

La copolimerización durante la primera etapa de la polimerización se efectúa en presencia de un segundo iniciador de radicales libres. Los segundos iniciadores de radicales libres adecuados son, por ejemplo, azoiniciadores, tales como 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato) o 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato, o peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, sodio peroxodisulfato, potasio peroxodisulfato, amonio peroxodisulfato, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumilo o el peroxidicarbonato de diclohexilo. Preferiblemente, el segundo iniciador de radicales libres es 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo).

La copolimerización durante la primera etapa de la polimerización se puede efectuar además en presencia de un agente de transferencia de cadena. Agentes de transferencia de cadena adecuados son, por ejemplo, los compuestos de azufre, tales como, por ejemplo, mercaptanos, disulfuros y polisulfuros, ésteres y sulfuros de ácidos tioácidos y ditiocarboxílicos y sulfuros de enoles. También se pueden utilizar compuestos halógenos, aldehídos, cetonas, ácido fórmico, éteres de enoles, enaminas, hidroxilamina, hidrocarburos halogenados, alcoholes, etilbenceno y xileno. Ejemplos de reguladores basados en compuestos orgánicos que contienen azufre incluyen mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido tioacético, ácido tiopropiónico, 1-dodecanotiol, tioetanolamina, dimetiilditiocarbamato de sodio, cisteína, tioglicolato de etilo, tritioglicolato de trimetilolpropano, tetra (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetratioglicolato de pentaeritritol, tris(mercaptoacetato) de trimetilolpropano, metilbis-tioglicolato de butilo, tioglicerol, monotioglicolato de glicerol, n-octadecil mercaptano, n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, butil mercaptano, tiofenol, mercaptopropil-trimetoxisilano y acetilcisteína. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es el n-dodecil mercaptano.

La primera etapa de la polimerización se puede llevar a cabo tanto por un proceso por injerto como por un proceso por lotes a temperaturas de entre 110 y 150 °C, preferiblemente entre 115 y 130 °C. Si la temperatura de la polimerización debe estar por encima del punto de ebullición del disolvente utilizado, la polimerización se lleva a cabo bajo presión superatmosférica, por ejemplo, en un autoclave equipado con un agitador.

La primera etapa de la polimerización se completa añadiendo agua para proporcionar el prepolímero producido como una composición prepolimérica acuosa, tanto en forma de dispersión como de solución. La concentración del prepolímero preparado durante la primera etapa de la polimerización en la composición prepolimérica acuosa (B), a la que se ha añadido agua es, por ejemplo, del 10 al 40%, preferiblemente del 13 al 20% en peso.

La composición prepolimérica acuosa obtenida (B) se somete entonces a la segunda etapa de la polimerización donde se copolimeriza con una primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de los (primeros) iniciadores de radicales libres que forman radicales libres bajo las condiciones de polimerización para obtener la dispersión polimérica acuosa deseada (A).

Ejemplos de monómeros adecuados del grupo (a) y del grupo (iii) incluyen estireno y estirenos sustituidos, tales como α -metilestireno, el viniltolueno, el etilviniltolueno, clorometilestireno y mezclas de los mismos.

Ejemplos de monómeros adecuados del grupo (b) y del grupo (iv) incluyen C1-C4-alquil acrilatos, C1-C4-alquil metacrilatos, tales como n-butil acrilato, isobutil acrilato, terc-butil acrilato y 2-butil acrilato y los correspondientes butil metacrilatos: n-butil metacrilato, isobutil metacrilato, terc-butil metacrilato y 2-butil metacrilato y, además, metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato o propil metacrilato.

Los monómeros adecuados del grupo (c) y del grupo (v) son otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como etilhexil acrilato, estearil acrilato, estearil metacrilato y otros ésteres del ácido acrílico y metacrílico con alcoholes que tienen más de cuatro átomos de carbono y, además, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, acetato de vinilo o comonómeros aniónicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y el ácido estirenosulfónico. Particularmente, los monómeros preferidos del grupo (d) son el ácido acrílico y el ácido estirenosulfónico.

Los monómeros de la primera mezcla de polímeros se seleccionan durante la segunda etapa de la polimerización de forma que la temperatura de transición vítrea del copolímero resultante sea de entre -15 y +80 °C. Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea del copolímero durante la segunda etapa de la polimerización es entre 30 y 75 °C.

- 5 La primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados puede comprender hasta el 75% en peso del/de los monómero(s) del grupo (a) del peso total de la primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, la presencia de monómeros del grupo (a) no es necesaria. De este modo, la cantidad de monómero(s) del grupo (a) puede ser del 0%. Preferiblemente, la cantidad de monómero(s) del grupo (a) es del 0 al 50% en peso, más preferiblemente del 5 al 45% en peso, del peso total de la primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.
- 10 La primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados puede comprender hasta el 100% en peso del/de los monómero(s) del grupo (b) del peso total de la primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.
- El/los monómero(s) predominante(s) de la primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados puede(n) ser un/unos monómero(s) del grupo (a) o un/unos monómero(s) del grupo (b). Preferiblemente, la cantidad de monómero(s) del grupo (b) es mayor del 50%, más preferiblemente del 50 al 100% en peso, incluso más preferiblemente del 55 al 95% en peso, del peso total de la primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.
- 15 La primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados también puede comprender hasta el 10% en peso del/de los monómero(s) del grupo (c) del peso total de la primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, la presencia del/de los monómero(s) del grupo (c) no es necesaria. De este modo, preferiblemente, la cantidad de monómero(s) del grupo (c) es del 0%.
- 20 La segunda etapa de la polimerización se lleva a cabo, por regla general, por un procedimiento donde los monómeros de la primera mezcla de monómeros, tanto en forma individual como de mezcla, y los iniciadores de radicales libres adecuados para iniciar la polimerización se añaden a la composición prepolimérica acuosa (B).
- 25 La segunda etapa de la polimerización se puede llevar a cabo tanto por un proceso por injerto como por un proceso por lotes a temperaturas de entre 40 y 105 °C, preferiblemente entre 50 y 100 °C. Si la temperatura de polimerización debe estar por encima del punto de ebullición del disolvente utilizado, la polimerización se lleva a cabo bajo presión superatmosférica, por ejemplo, en un autoclave equipado con un agitador.
- Las dos etapas de la polimerización se suelen llevar a cabo normalmente en ausencia de oxígeno, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en nitrógeno. Durante la polimerización, debe garantizarse una mezcla exhaustiva con la ayuda de un agitador adecuado.
- 30 Durante la segunda etapa de la polimerización se utiliza un sistema redox soluble en agua para iniciar la polimerización. El oxidante del sistema redox puede ser, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio. El reductor puede ser, por ejemplo, un agente reductor tal como sulfito de sodio, piro-sulfito de sodio, bisulfito de sodio, ditionito de sodio, hidroximetansulfonato de sodio o ácido ascórbico, o una sal metálica tal como la sal de cerio, de manganeso o de hierro(II). Preferiblemente, se utiliza el peróxido de hidrógeno como primer iniciador de radicales libres. Los sistemas de iniciadores solubles en agua adecuados incluyen sistemas redox que comprenden, como sistema redox, peróxido de hidrógeno e iones metálicos tales como las sales de cerio, manganeso o hierro(II). Un sistema redox que comprende peróxido de hidrógeno y una sal de hierro(II), tal como sulfato de hierro(II), proporciona dispersiones de partículas finas.
- 35
- 40 Durante la segunda etapa de la polimerización, la polimerización se suele llevar a cabo normalmente de tal modo que la sal metálica del sistema redox, tal como, por ejemplo, la sal de hierro (II), se añada al lote antes de la polimerización, mientras que el peróxido de hidrógeno se añade junto con los monómeros simultáneamente pero separadamente. La sal de hierro (II) se suele utilizar en concentraciones de 5 a 200 mg/L de ion Fe⁺⁺, en base a la dispersión total, siendo posibles también concentraciones mayores o menores. El peróxido de hidrógeno (calculado como el 100%) se añade en concentraciones entre 0.2 y 2.0% en peso, en base al monómero.
- 45 La polimerización con el sistema redox, que comprende peróxido de hidrógeno e iones metálicos, proporciona dispersiones de partículas finas que obtienen buenos resultados de encolado. Se puede garantizar que la polimerización se ha completado mediante, por ejemplo, la adición de un iniciador de radicales libres solubles en lípidos y poco solubles en agua. Los iniciadores de radicales libres solubles en grasas y poco solubles en agua se añaden preferiblemente de forma continua durante la adición del segundo lote de monómeros para su posterior activación tras la polimerización con el sistema redox soluble en agua y la polimerización se completa con esto.
- 50 Iniciadores adecuados de radicales libres solubles en grasas y poco solubles en agua son, por ejemplo, los peróxidos orgánicos habituales, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumilo o peroxidicarbonato de bis-ciclohexilo. Aquí, el término "poco soluble en agua" pretende significar que menos del 1% del peróxido orgánico es completamente soluble en agua a temperatura ambiente.
- 55 En este caso, la polimerización se realiza primero, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II), acorde con el monómero utilizado, y, por ejemplo, se añade entonces un peróxido orgánico soluble en grasa y poco

soluble en agua para su posterior activación, pudiendo alcanzar una conversión > 99.8% y un contenido residual de monómero < 100 ppm y prescindir de la eliminación del monómero.

- 5 La copolimerización durante la segunda etapa de la polimerización se puede efectuar además en presencia de un agente de transferencia de cadena. Agentes de transferencia de cadena adecuados son, por ejemplo, los compuestos de azufre, tales como, por ejemplo, mercaptanos, disulfuros y polisulfuros, ésteres y sulfuros de los ácidos tioácidos y ditiocarboxílicos y sulfuros de enoles. También se pueden utilizar compuestos halógenos, aldehídos, cetonas, ácido fórmico, éteres de enoles, enaminas, hidroxilamina, hidrocarburos halogenados, alcoholes, etilbenceno y xileno. Ejemplos de reguladores basados en compuestos orgánicos que contienen azufre incluyen mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido tioacético, ácido tiopropiónico, 1-dodecanotiol, 10 tioetanolamina, dimetiilditiocarbamato de sodio, cisteína, tioglicolato de etilo, tritioglicolato de trimetilolpropano, tetra (mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetratioglicolato de pentaeritritol, tris(mercaptoacetato) de trimetilolpropano, metilbis-tioglicolato de butilo, tioglicerol, monotioglicolato de glicerol, n-octadecil mercaptano, n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, butil mercaptano, tiofenol, tri-mercaptopropil-trimetoxisilano y acetilcisteína. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es el n-dodecil mercaptano.
- 15 La concentración del polímero en la dispersión polimérica acuosa obtenida (A) es típicamente entre el 10 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 20 y el 40% en peso.

- La dispersión polimérica acuosa obtenida (A) tiene un tamaño de partícula de D50 muy pequeño menor de 65 nm, preferiblemente de 50 a 10 nm, más preferiblemente de 30 a 10 nm. El D90 es menor de 110 nm, preferiblemente menor de 75 nm, más preferiblemente menor de 50 nm. El tamaño de partícula se puede determinar, por ejemplo, por 20 espectroscopia de correlación láser o determinación de la turbidez.

Las actuales dispersiones poliméricas acuosas son adecuadas para el encolado de la superficie de los productos de celosa, en particular, de todas las calidades de papel y de cartón producidas en la práctica, que pueden no estar encoladas o pueden estar pre-encoladas en la pulpa de papel, por ejemplo, con el dímero de alquilceteno o anhídrido alquenil-succínico.

- 25 Las técnicas específicas utilizadas para el encolado de papel y de otros productos de celulosa tales como el cartón incluyen, pero no están limitadas a, aquellas técnicas que se emplean habitualmente en la fabricación de papel para aplicar la composición de encolado sobre el producto a base de celulosa. Por ejemplo, la composición acuosa del encolado se puede aplicar sobre la superficie del papel utilizando una prensa encoladora en estanque o con película o una prensa encoladora con el uso de una calandria o un filo de cuchillo de cirujano. Alternativamente, se puede 30 pulverizar la composición de encolado sobre la red del papel o aplicarse sumergiendo el papel en la composición de encolado de superficie acuosa. El papel u otro producto de celulosa tratado con la solución del encolado de superficie se seca entonces a temperaturas elevadas, normalmente la temperatura del papel es de entre 80 y 110 °C. El secado de la red de papel es suficiente para que el encolado de la superficie y la resistencia de la superficie se desarrollen plenamente.
- 35 En este documento se proporciona una composición de encolado que comprende una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo definido en este documento. La composición de encolado se proporciona normalmente en un vehículo líquido acuoso, como una solución o una dispersión acuosa, aunque también pueden estar presentes cantidades pequeñas de disolvente(s) orgánico(s) soluble(s) en agua o miscible(s) en agua. La solución de la composición de encolado de superficie incluye normalmente, junto con los compuestos del encolado, almidón. Normalmente, la 40 dispersión acuosa se aplica sobre la superficie en una solución de almidón. El almidón se puede modificar, por ejemplo, se puede degradar, oxidar, cationizar, se convierte en dextrina o de lo contrario se derivatiza o se trata con una combinación de diferentes tratamientos de almidón. La concentración de almidón es preferiblemente del 1% al 30%, más preferiblemente del 5% al 25% y el agente de encolado, es decir, la concentración de la partícula polimérica de la base es del 0.1% a 20% en peso, preferiblemente del 0.5% al 5.0% en peso, en base al peso del almidón seco.

- 45 La composición de encolado descrita en este documento también puede utilizarse en combinación con o en serie con otros aditivos convencionalmente utilizados para la producción de papel y de otros productos de celulosa. Tales aditivos adicionales comúnmente conocidos en la técnica incluyen, pero no están limitados a, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, colorantes, pigmentos y rellenos inorgánicos, agentes anti-curvado, componentes convencionales adicionales tales como surfactantes, plastificantes, humectantes, antiespumantes, 50 absorbentes de UV, potenciador de la resistencia a la luz, dispersantes poliméricos, mordientes para tintes, brillantadores ópticos, agentes niveladores, modificadores reológicos, aditivos de fuerza y compuestos de aluminio para potenciar el rendimiento del encolado y para mejorar la capacidad de funcionamiento de una prensa encoladora y, de otra manera, ajustar las propiedades de la superficie.

- 55 La presente invención proporciona además un método de encolado de superficie de un producto de celulosa, en particular, papel, cartón o cartulina, que comprende la aplicación, normalmente, en al menos una superficie del producto de celulosa, de una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo definido en este documento, o una composición de encolado que comprende una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo definido en este documento. Por consiguiente, en este documento se proporciona además un papel encolado en su superficie con dispersiones poliméricas acuosas, conforme a lo definido en este documento.

Por consiguiente, en este documento se proporciona además un producto de celulosa encolado en su superficie con una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo definido en este documento, o una composición encolada en su superficie que comprende una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo definido en este documento.

5 El papel, cartón u otro producto de celulosa, sobre cuya superficie se aplica la composición de encolado, que comprende las presentes dispersiones poliméricas acuosas, puede variar ampliamente y es independiente del tipo de pulpa utilizada para producir el papel. Las composiciones de encolado de superficie, que comprenden las presentes dispersiones poliméricas acuosas descritas en este documento, son adecuadas para preparar papel encolado de cualquier grosor y de cualquier tipo y, de este modo, se pueden aplicar a papeles o cartones obtenidos de cualquier pulpa específica de papel y mezclas de los mismos. Las presentes dispersiones poliméricas acuosas son particularmente adecuadas para el encolado de la superficie de productos de celulosa cuando el producto de celulosa comprende fibra reciclada.

El papel u otro producto de celulosa también puede contener aditivos tales como rellenos, tintes, agentes reforzadores del papel, mejoradores de la tasa de drenaje y agentes de encolado interno.

15 La capacidad de absorción del agua del papel, encolado en su superficie con la presente composición de encolado de superficie, se puede determinar con el método de Cobb60, ISO 535:199 (E), a 23 °C, humedad relativa del 50%.

Ejemplos

20 Se prepararon y se evaluaron como encolantes de superficie una serie de copolímeros catiónicos. La eficacia del encolado se determinó midiendo el grado de encolado de Cobb60 de acuerdo con la norma ISO 535:1991(E), a 23 °C y humedad relativa del 50%. Los tamaños de partícula de las muestras se midieron utilizando el dispositivo Zetasizer Nano. Las temperaturas de transición vítrea de las muestras se midieron a partir de muestras liofilizadas utilizando un calorímetro diferencial de barrido diferencial (CDB: DSC en inglés). los contenidos sólidos de los nuevos encolantes de superficie se midieron utilizando un analizador halógeno de humedad de Mettler Toledo.

25 Se evaluaron los encolantes de superficie y las preparaciones para aplicar el encolante de superficie utilizando un papel liner de fibra reciclada no encolado internamente con un peso base de aproximadamente 100 g/m². En estos ensayos se utilizaron prensas encoladoras de Mathis. El encolante de superficie se añadió a la solución de almidón de encolado de superficie (película C* 07311) con un contenido sólido del 18%. Se añadieron polímeros hidrofóbicos en concentraciones de 1.5, 3.0 y 4.5% en peso. Los ensayos de encolado se llevaron a cabo a la temperatura de 60 °C. La temperatura de la prensa encoladora sometida a presión se midió con las tiras indicadoras de temperatura de Reatec N01 y la temperatura del baño de agua para los rodillos de la prensa encoladora se ajustó para obtener la temperatura deseada. Las planchas discurrieron a través de una prensa encoladora de estanque horizontal a 2 m/min (2 Bar). Las planchas se secaron a 95 °C 1 min por cada lado, tanto con el uso de un secador de contacto como con un secador de tambor. La temperatura de los secadores se ajustó utilizando las tiras indicadoras de temperatura de Reatec N082. La eficacia del encolado se determinó midiendo el grado de encolado de Cobb 60 de acuerdo con la norma ISO 535.

35 La Tabla 1 muestra colectivamente el contenido sólido (%), y el tamaño de partícula de los copolímeros preparados en los nanómetros, y la Figura 1 muestra colectivamente la capacidad de absorción de agua determinada por el método de Cobb.

Tabla 1:

Muestra	Contenido sólido (%)	D90	D50
1	29.8	34	19
2	29.9	42	22
3	30.8	38	18
4 (ref)	30.7	462	298
5 (ref)	30.5	35	19
6 (ref)	29.9	407	268
7	30.7	67	36
8	30.8	68	37

40 Como se muestra en la Tabla 1 y en la Figura 1, los Ejemplos 1 a 3 que representan la presente invención presentan un tamaño de partícula menor y proporcionan una mejor eficacia de encolado que los copolímeros que comprenden aminas terciarias o que tienen un tamaño de partícula mayor.

Ejemplo 1

Se pesaron 18.1 g de ácido acético y 45.2 g de anhídrido acético en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento. La camisa se calentó a 117 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 86.0 g de estireno y 1.39 g de n-dodecil mercaptano, se adicionó en 120 minutos. El segundo injerto de monómeros, consistente en 39.9 g de [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro al 80%, se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 31.0 g de ácido acético y 1.72 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 115 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 518 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 37.1 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.15 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.56%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Durante 150 minutos se adicionó una mezcla de monómeros consistente en 52.4 g de n-butil acrilato, 52.4 g de terc-butil acrilato y 68.9 g de estireno. Durante 150 minutos se adicionaron 36.5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 42.4 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 3 con una solución de hidróxido de sodio en una concentración del 10%. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

Ejemplo 2

Se pesaron 13,1 g de ácido acético y 50,3 g de anhídrido acético en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento. La camisa se calentó a 117 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 86.0 g de estireno y 1.39 g de n-dodecil mercaptano, se adicionó en 120 minutos. El segundo injerto de monómeros, consistente en 44.3 g de [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro, al 80% se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 31.0 g de ácido acético y 1.72 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 115 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 518 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 37.3 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.12 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.56%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Se adicionó una mezcla de monómeros consistente en 52.4 g de n-butil acrilato, 52.4 g de terc-butil acrilato y 68.9 g de estireno en tres partes: 1/3 se adicionó primero durante 25 minutos, 1/3 se adicionó durante 50 minutos y 1/3 se adicionó durante 75 minutos. Durante 150 minutos y a una velocidad constante se adicionaron 36.5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 42.4 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo en una concentración del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 3 con una solución de hidróxido de sodio en una concentración del 10%. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

Ejemplo 3

Se pesaron 18.1 g de ácido acético y 45.2 g de anhídrido acético en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento. La camisa se calentó a 117 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 86.0 g de estireno y 1.39 g de n-dodecil mercaptano, se adicionó en 120 minutos. El segundo injerto de monómeros, consistente en 39.9 g de [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro al 80%, se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 31.0 g de ácido acético y 1.72 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 115 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 518 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 37.1 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.15 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.56%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Se adicionó una mezcla de monómeros consistente en 52.4 g de n-butil acrilato, 52.4 g de terc-butil acrilato y 68.9 g de estireno en tres partes: 1/3 se adicionó primero durante 25 minutos, 1/3 se adicionó entonces durante 50 minutos y 1/3 se adicionó durante 75 minutos. Durante 150 minutos y a una velocidad constante se adicionaron 36.5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 42.4 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo en una

concentración del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 3 con una solución de hidróxido de sodio en una concentración del 10%. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

5 Ejemplo comparativo 4

Se pesaron 63.4 g de ácido acético y 1.39 g de n-dodecil mercaptano en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento y un agitador. La camisa se calentó a 95 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 86.0 g de estireno, se adicionó en 120 minutos. El segundo injerto de monómeros, consistente en 44.3 g de [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro al 80% se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 31.0 g de ácido acético y 1.72 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 95 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 510 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 30.4 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.15 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.56%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Se adicionó una mezcla de monómeros (52.4 g de n-butil acrilato, 52.4 g de terc-butil acrilato y 68.9 g de estireno) durante 150 minutos. Durante 150 minutos y a una velocidad constante se adicionaron 36.5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 42.4 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo en una concentración del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

25 Ejemplo comparativo 5

Se pesaron 63.4 g de ácido acético y 1.39 g de n-dodecil mercaptano en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento y un agitador. La camisa se calentó a 95 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 86.0 g de estireno, 15.6 g de 3-dimetilaminopropil metacrilamida y 14.4 g de 2-dimetilaminoetil metacrilato, se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 31.0 g de ácido acético y 1.72 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 95 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 519 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 36.6 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.15 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.56%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Se adicionó una mezcla de monómeros (52.4 g de n-butil acrilato, 52.4 g de terc-butil acrilato y 68.9 g de estireno) durante 150 minutos. Durante 150 minutos y a una velocidad constante se adicionaron 36.5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 42.4 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo en una concentración del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

45 Ejemplo comparativo 6

Se pesaron 63.4 g de ácido acético y 1.39 g de n-dodecil mercaptano en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento. La camisa se calentó a 100 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 86.0 g de estireno y 14.4 g de 2-dimetilaminoetil metacrilato, se adicionó en 120 minutos. El segundo injerto de monómeros, consistente en 22.2 g de [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro al 80% se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 31.0 g de ácido acético y 1.72 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 95 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 519 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 37 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.15 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.56%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Se adicionó una mezcla de monómeros consistente en 52.4 g de n-butil acrilato, 52.4 g de terc-butil acrilato y 68.9 g de estireno durante 150 minutos a una velocidad constante. Durante 150 minutos y a una velocidad constante se adicionaron 36.5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A

continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 42.4 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo en una concentración del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

5 Ejemplo 7

Se pesaron 37.7 g de ácido acético y 25.7 g de anhídrido acético en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento. La camisa se calentó a 117 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 86.0 g de estireno, 7.2 g de 2-dimetilaminoetil metacrilato y 1.4 g de n-dodecil mercaptano, se adicionó en 120 minutos. El segundo injerto de monómeros, consistente en 32.2 g de [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro al 80% se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 31.0 g de ácido acético y 1.72 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 115 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 518 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 37.1 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.15 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.56%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Se adicionó una mezcla de monómeros consistente en 52.4 g de n-butyl acrilato, 52.4 g de terc-butyl acrilato y 68.9 g de estireno en tres partes: 1/3 se adicionó primero durante 25 minutos, 1/3 se adicionó a continuación durante 50 minutos y 1/3 se adicionó durante 75 minutos. Durante 150 minutos y a una velocidad constante se adicionaron 36.5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 42.4 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo en una concentración del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 3 con una solución de hidróxido de sodio en una concentración del 10%. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

Ejemplo 8

Se pesaron 7.5 g de ácido propiónico y 58.5 g de anhídrido propiónico en un reactor de vidrio de 1 L con una camisa de enfriamiento/calentamiento. La camisa se calentó a 117 °C. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno en el reactor y se continuó agitando durante toda la reacción. Una vez que la camisa alcanzó su temperatura objetivo, se iniciaron los injertos químicos en el reactor. El injerto de monómeros, consistente en 103.6 g de estireno y 1.68 g de n-dodecil mercaptano, se adicionó en 120 minutos. El segundo injerto de monómeros, consistente en 53.4 g de [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro al 80% se adicionó en 120 minutos. Se adicionó un injerto consistente en 21.7 g de anhídrido propiónico y 2.08 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) simultáneamente con los injertos de monómeros y se continuó durante otros 120 minutos después de que los injertos de monómeros finalizaran. La temperatura del reactor se mantuvo a 115 °C durante los injertos y durante otros 30 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, se añadieron en el reactor 655 g de agua desmineralizada calentada y se extrajo una muestra de 135 g del prepolímero. Una vez estabilizada la temperatura a 85 °C, se añadieron en el reactor 2.06 g de una solución acuosa de sulfato ferroso (II) heptahidratado en una concentración del 2.86%. A los 15 minutos, se iniciaron los injertos químicos. Se adicionó una mezcla de monómeros consistente en 56.4 g de n-butyl acrilato, 56.4 g de terc-butyl acrilato y 74.2 g de estireno en tres partes: 1/3 se adicionó primero durante 25 minutos, 1/3 se adicionó a continuación durante 50 minutos y 1/3 se adicionó durante 75 minutos. Durante 150 minutos y a una velocidad constante se adicionaron 39.3 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% simultáneamente con los injertos de monómeros. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante los injertos y durante otros 10 minutos después de que éstos finalizaran. A continuación, durante 15 minutos se añadieron en el reactor 45.7 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo en una concentración del 4.38%. La temperatura se mantuvo a 85 °C durante otros 60 minutos. A partir de entonces, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 3 con una solución de hidróxido de sodio en una concentración del 10%. La filtración se realizó con una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión polimérica acuosa (A) que se obtiene por copolimerización en emulsión por radicales libres de una primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:
- (a) del 0 al 75% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
 - 5 (b) del 15 al 100% en peso de al menos un alquil C1-4 metacrilato o acrilato,
 - (c) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,
- en donde la suma (a) + (b) + (c) es 100%,
- en presencia de un sistema redox soluble en agua que comprende un primer iniciador de radicales libres para la copolimerización por emulsión por radicales libres y
- 10 una composición prepolimérica acuosa (B) que se obtiene por copolimerización en emulsión por radicales libres, en un disolvente de polimerización que comprende ácido carboxílico C₁₋₆ y anhídrido del ácido carboxílico C₁₋₆ anhídrido y una segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:
- (i) del 5 al 50% en peso de al menos una amina cuaternaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquilmetacrilato o acrilato con un ácido mineral o un
 - 15 ácido orgánico y/o de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquil(met)acrilamida con un ácido mineral o un ácido orgánico,
 - (ii) del 0 al 40%, preferiblemente del 0%, en peso de al menos una amina terciaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquil metacrilato o acrilato y/o N,N,N-tri(C1-4-alquil)amino C1-4-alquil (met)acrilamida,
 - 20 (iii) del 10 al 95% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,
 - (iv) del 0 al 50% en peso de al menos un C1-C4-alquil metacrilato o acrilato, y
 - (v) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,
- en donde la suma (i) + (ii) + (iii) + (iv) + (v) es 100%,
- en presencia de un segundo iniciador de radicales libres, y añadiendo agua a la dispersión polimérica obtenida para obtener la composición polimérica acuosa.
- 25
2. Una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en la reivindicación 1, en donde el tamaño de partícula D50 de la dispersión polimérica acuosa (A) es menor de 65 nm.
3. Una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2, en donde la cantidad de componente monomérico (i) es del 15 al 30% en peso del peso total de la segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.
- 30
4. Una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la amina cuaternaria etilénicamente insaturada (i) es [2(metacriloxi)etil]trimetilamonio cloruro y [2-(acriloxi)etil]trimetilamonio cloruro.
5. Una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde
- 35 el ácido carboxílico C1-6 es ácido acético; y/o
- el anhídrido carboxílico C1-6 es anhídrido acético.
6. Una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cantidad de componente monomérico (ii) es del 0%;
- la cantidad del componente monomérico (iii) es del 60 al 80% en peso del peso total de la segunda mezcla de
- 40 monómeros etilénicamente insaturados;
- la cantidad del componente monomérico (iv) es del 0%; y/o
- la cantidad del componente monomérico (v) es del 0%.
7. Una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde

el componente monomérico (b) y el componente monomérico (iv) es una mezcla de al menos dos n-butil acrilatos isoméricos; y/o

el componente monomérico b) es terc-butil acrilato y/o metterc-butil acrilato.

5 8. Una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la cantidad del componente monomérico (b) es mayor del 50% en peso del peso total de la primera mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.

9. Una dispersión polimérica acuosa, de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el sistema redox soluble en agua es una combinación de peróxido de hidrógeno y al menos un ion metálico seleccionado de un grupo consistente en cerio, manganeso y hierro (II).

10 10. Un proceso para la preparación de una dispersión polimérica acuosa, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende

la polimerización por radicales libres, en un disolvente de polimerización que contiene ácido carboxílico C1-6 y anhídrido del ácido carboxílico C1-6, en presencia de un segundo iniciador de radicales libres, de una segunda mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende

15 (i) del 5 al 50% en peso de al menos una amina cuaternaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(alquil C1-4) aminoalquil C1-4 metacrilato o acrilato con un ácido mineral o un ácido orgánico y/o de una sal cuaternaria de N,N,N-tri(alquil C1-4) aminoalquilo C1-4 (met)acrilamida con un ácido mineral o un ácido orgánico,

20 (ii) del 0 al 40%, en peso de al menos una amina terciaria etilénicamente insaturada seleccionada a partir de N,N-di(alquil C1-4) aminoalquil C1-4 metacrilato o acrilato y/o N,N-di(C1-4-alquil)amino C1-4-alquil (met)acrilamida,

(iii) del 10 al 95% en peso de al menos un estireno sustituido opcionalmente,

(iv) del 0 al 50% en peso de al menos un alquilo C1-4 metacrilato o acrilato, y

(v) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,

25 en donde la suma (i) + (ii) + (iii) + (iv) + (v) es 100%,

añadiendo agua a la composición polimérica obtenida para obtener la composición prepolimérica acuosa (B) y

copolimerizando en presencia de dicha composición prepolimérica acuosa (B) y un sistema redox soluble en agua que comprende un primer iniciador de radicales libres para la copolimerización en emulsión por radicales libres de un primer monómero etilénicamente insaturado que comprende

30 (a) del 0 al 75% en peso de al menos un estireno opcionalmente sustituido,

(b) del 15 al 100% en peso de al menos un alquil C1-4 metacrilato o acrilato,

(c) del 0 al 10% en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados,

en donde la suma (a) + (b) + (c) es 100%,

para obtener una dispersión polimérica acuosa (A).

35 11. Una composición de encolado que comprende una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Un producto de celulosa cuya superficie está encolada con una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición de encolado de superficie que comprende una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

40 13. Un método de encolado de superficie de un producto de celulosa, en particular papel o cartón, que comprende la aplicación de una dispersión polimérica acuosa, conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición de encolado conforme a lo reivindicado en la reivindicación 11, como un encolante de superficie en o sobre papel, cartón o cartulina.

45 14. El uso de una dispersión polimérica acuosa conforme a lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición de encolado conforme a lo reivindicado en la reivindicación 11 para el encolado de superficie de un producto de celulosa, en particular cartón.

15. Un producto conforme a lo reivindicado en la reivindicación 12, un método conforme a lo reivindicado en la reivindicación 13 o un uso conforme a lo reivindicado en la reivindicación 14, en donde el producto de celulosa comprende fibra reciclada.

Figura 1

