



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 592**

51 Int. Cl.:
C08F 212/08 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)
C08F 291/00 (2006.01)
D21H 17/35 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02779444 .5**
86 Fecha de presentación : **30.09.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1434806**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2004**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración dispersiones poliméricas acuosas estiroil-butadieno.**

30 Prioridad: **01.10.2001 DE 101 48 511**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Gaschler, Wolfgang;
Schädler, Volker;
Manders, Lambertus;
Wirth, Thomas y
Kröner, Hubertus**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 266 592 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

Procedimiento para la elaboración dispersiones poliméricas acuosas estírol-butadieno.

5 La presente invención está relacionada con un procedimiento para la elaboración de una dispersión polimérica acuosas estírol-butadieno mediante una polimerización por emulsión radical y acuosas de una mezcla monomérica que contiene estírol y butadieno tras un procedimiento de alimentación de monómeros. La invención está también relacionada con las dispersiones poliméricas estírol-butadieno obtenidas tras este procedimiento así como su empleo como ligante en bandas coloreadas de papel.

10 Papel y cartón se proveen frecuentemente durante su elaboración con un recubrimiento que contiene pigmentos para la mejora de su estampabilidad y sus propiedades ópticas (como el brillo, la blancura y la opacidad). Las masas de recubrimiento usadas en este contexto, denominadas también bandas coloreadas de papel, contienen además del pigmento también un ligante, que sirve para fijar las partículas individuales de pigmento entre ellas y sobre la superficie del papel y, por lo tanto, formar una capa cerrada de pigmento.

15 Se recubren, es decir se pintan especialmente papeles y cartones gráficos, que deberían estamparse. Se pintan además papeles especiales como etiquetas, papeles pintados y papeles de silicona no estampados, que se usan como soporte para etiquetas autoadhesivas.

20 Aunque las masas de recubrimiento de papel contienen por regla general sólo en una cantidad de hasta 30 partes en peso de ligante por 100 partes en peso de pigmento, influye sin embargo de forma determinante sobre las propiedades del papel, especialmente la rendimiento de la impresión y la apariencia. Para la rendimiento de la impresión son importantes por ejemplo la suavidad, la ausencia de burbujas, la compresibilidad, así como el comportamiento en absorción frente a fluidos, por ejemplo tintas de imprenta o agua de limpieza. Un criterio importante es también la estabilidad del recubrimiento frente a esfuerzos mecánicos. Especialmente en el caso de impresión offset se tiene que garantizar una alta estabilidad mecánica, ya que la superficie se carga mecánicamente muy intensamente debido a la fluidez (adhesividad) de las tintas de imprenta empleadas. Debido al agua de lavado usada en la impresión offset se tiene que garantizar esta estabilidad mecánica también en estado húmedo. La carga mecánica admisible de un recubrimiento para papel se denomina también resistencia al pelado, y la carga mecánica admisible en estado húmedo resistencia al pelado en húmedo.

25 La resistencia al pelado de los recubrimientos para papel ha adquirido creciente importancia, ya que las velocidades de impresión intensamente incrementadas en los últimos años implican una creciente carga mecánica de la superficie del papel. Debido a esto se emplean las dispersiones poliméricas acuosas usadas como ligante en el estado de la técnica en porcentajes en peso crecientemente mayores en el recubrimiento. Esto supone, sin embargo, un aumento no deseado de los costes de los materiales de recubrimiento para el recubrimiento para papel. Además, la elevada proporción de ligante modifica inconvenientemente las propiedades ópticas y la estampabilidad del papel. Así la alta proporción de ligante conlleva un proceso de desprendimiento ralentizado de las tintas de imprenta, que puede conducir, entre otros, al maculado de las tintas de imprenta en la pila.

30 La EP-A 407 059 describe un procedimiento para la elaboración látices copoliméricos que contienen butadieno con una proporción de gel de al menos un 5%, elaborados en presencia de transferidores de cadena. Como transferidores de cadena se citan, entre otros, las mezclas de terpeno-hidrocarburos y transferidores sulfurados de cadena. Los látices allí descritos se pueden emplear como ligante en agentes de recubrimiento para papel.

35 Gracias a la DE 195 12 999 se conocen agentes de recubrimiento para papel, que como ligante contienen un látex copolimérico estírol-butadieno multifásico, cuyo polímero presenta dos puntos de transformación cristalina, que difieren al menos 5 K unos de otros. La elaboración se lleva a cabo por regla general mediante polimerización por emulsión de los monómeros a polimerizar en presencia de transferidores de cadena. Como transferidores de cadena se emplean entre otros alquilmercaptanos e hidrocarburos como terpinoles o dímero de α -metilestírol. La elaboración de polímeros multifásicos está ligada sin embargo a un gasto adicional.

40 El registro alemán de patente P 100 46 930.2 describe la elaboración de látices estírol-butadieno esencialmente monofásicos, que se elaboraron mediante polimerización por emulsión en presencia de una mezcla de un compuesto que contiene azufre y terpinoles como regulador (transferidores de cadena), habiéndose introducido el regulador en la reacción de polimerización durante su transcurso.

45 Los látices butadieno-estírol descritos en el estado de la técnica pueden frecuentemente no satisfacer en la medida deseada los requisitos de resistencia al pelado, especialmente de resistencia al pelado en húmedo. Asimismo, el empleo de terpinoles como reguladores de la polimerización recomendado en el estado de la técnica no conduce en las condiciones allí citadas a productos satisfactorios. Además el contenido residual de monómeros a temperatura ambiente no resulta satisfactorio.

50 La presente invención se basa, por lo tanto, en el objetivo de facilitar un látex polimérico, sencillo de preparar y ya con escasas concentraciones aplicadas en masas de recubrimiento de papel conduce a recubrimientos para papel con altas en seco y en húmedo resistencia al pelado en húmedo.

ES 2 266 592 T3

Sorprendentemente se ha encontrado, que este objetivo se resuelve mediante un látex polimérico estírol-butadieno, que se elaboró mediante polimerización radical acuosa por emulsión de una mezcla monomérica que contiene estírol y butadieno tras un procedimiento de alimentación de monómeros en presencia de un sistema regulador que contiene, relativo al 100% en peso de los monómeros,

5 - del 0,02 al 0,5% en peso de al menos un hidrocarburo KW con de 6 a 20 átomos de carbono, que se selecciona entre compuestos, que por abstracción de un átomo de hidrógeno forman un radical pentadienílico o 1-fenilalílico, y dímero de α -metilestírol, así como

10 - del 0,3 al 2% en peso de un compuesto orgánico S conteniendo al menos un grupo SH,

y que se caracteriza porque se aporta al recipiente de polimerización al menos un 30%, preferentemente al menos un 50%, especialmente al menos un 80% y de manera especialmente preferida el total (y/o >95%) de hidrocarburo KW.

15 En consecuencia, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la elaboración de una dispersión polimérica acuosa estírol-butadieno mediante polimerización radical acuosa por emulsión de una mezcla monomérica M, que contiene

20 - estírol,

- butadieno y eventualmente

25 - hasta un 30% en peso, relativo al 100% en peso del monómero M, de comonómeros etilénicamente insaturados distintos de estírol y butadieno;

tras un procedimiento de alimentación de monómeros caracterizado porque el sistema regulador antes descrito se introduce en el modo arriba descrito.

30 El compuesto orgánico S puede aportar fundamentalmente al recipiente de polimerización. Preferentemente se introduce, sin embargo, en la reacción de polimerización durante su transcurso, la cantidad principal, especialmente al menos un 70%, de manera especialmente preferida al menos un 90% y muy especialmente la cantidad total de compuesto orgánico S. Preferentemente se lleva a cabo la adición de la cantidad principal del compuesto S y especialmente la cantidad total del compuesto S paralelamente a la adición de monómeros, especialmente en la alimentación

35 monomérica.

Las dispersiones poliméricas obtenidas según el procedimiento se caracterizan por una escasa proporción de coagulante, una alta estabilidad mecánica y un bajo contenido residual de monómeros. Además, con estas dispersiones se pueden elaborar masas de recubrimiento de papel, que también se consideran en el caso de bajos porcentajes de

40 ligantes de las masas de recubrimiento de papel del estado de la técnica en lo que se refiere a la resistencia al pelado, especialmente a la resistencia al pelado en húmedo. Las dispersiones poliméricas obtenidas según el procedimiento conforme a la invención son asimismo, por ello, objeto de la presente invención.

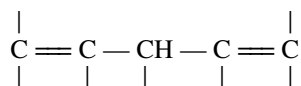
El sistema regulador conforme a la invención conteniendo preferentemente del 0,05 al 0,4% y especialmente del

45 0,1 al 0,3% en peso de al menos un hidrocarburo KW y preferentemente del 0,5 al 1,8% y especialmente del 0,7 al 1,5% en peso de al menos un compuesto orgánico S con al menos un grupo SH. Por regla general, la relación de pesos entre terpinolos y compuestos S asciende al menos a 1:100, preferentemente a al menos 1:50 y especialmente a al menos 1:10. Asciende a como máximo a 1:1,25, especialmente como máximo a 1:1,5 y de manera especialmente preferida como máximo a 1:2.

50 Los compuestos S preferidos son solubles en los monómeros hidrófobos estírol y butadieno. Se seleccionan especialmente entre alquilmcaptanos C_4 - C_{18} como n-hexilmercaptano, n-octilmercaptano, tert.-octilmercaptano, n-decilmercaptano, n-dodecilmercaptano, tert.-dodecilmercaptano, n-hexadecilmercaptano y estearilmercaptano.

55 Son hidrocarburos KW apropiados, además del dímero de α -metilestírol todos aquellos compuestos, que por abstracción de un átomo de hidrógeno forman un radical pentadienílico o 1-fenilalílico. En este contexto se trata de compuestos, que presentan

60 - o bien una estructura 1,4-pentadiénica con uno o dos átomos de hidrógeno en el átomo C_3 - (Estructura A):

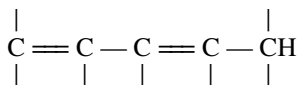


(A)

65

ES 2 266 592 T3

- o una estructura 1,4-pentadiénica con uno o dos átomos de hidrógeno en el átomo C₅- (Estructura B):



(B)

En las Estructuras A y B las líneas verticales significan abiertas valencias, sin encontrarse, sin embargo, ninguna afirmación sobre la estereoquímica de los dobles enlaces. Las valencias abiertas se pueden saturar con hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo fenólico; o pueden formar cada 2 valencias abiertas un anillo carbonado de 5 ó 6 miembros. Valencias de dos átomos de carbono unidos mediante un doble enlace se pueden unir a los átomos de carbono del doble enlace para formar un anillo fenólico.

Ejemplos de compuestos con la Estructura A son 1,4-Dihidrobencol, γ -terpinos, terpinoles y norbornadieno así como además α -Ionona. Ejemplos de hidrocarburos con Estructura B son 1,3-ciclohexadieno, α -terpinos y α -felandreno. El término hidrocarburo KW incluye también acetonas hidrocarburos y alcoholes hidrocarburos, que forman una Estructura A o B con desprendimiento de agua. son reguladores hidrocarburos preferidos: γ -terpinos, terpinoles y dímero de α -metilestírol, especialmente los terpinoles.

El término "procedimiento de alimentación de monómeros" es habitual en el estado de la técnica y designa a diferencia del "procedimiento batch (o por lotes)" un procedimiento de polimerización, en el que los monómeros a polimerizar no se aportan completamente al vaso de reacción, sino en el que se introduce la cantidad principal, convencionalmente al menos el 70%, preferentemente al menos el 80% y especialmente al menos el 90% o la cantidad total de todos los monómeros a polimerizar durante un periodo definido de la reacción de polimerización en condiciones de polimerización. Bajo el término condiciones de polimerización entiende el especialista, que el reactor de polimerización contiene una cantidad de iniciador suficiente para la iniciación de la reacción de polimerización y el contenido del reactor presenta una temperatura, a la que el iniciador tiene una velocidad de descomposición suficiente para la iniciación de la polimerización. El especialista conoce suficientemente las relaciones entre temperatura y velocidad de descomposición para los iniciadores de la polimerización de uso corriente o se pueden determinar en experimentos rutinarios.

Los datos de las concentraciones en alimentaciones monoméricas se refieren aquí y en adelante, siempre que no se diga lo contrario, a la actual concentración de un componente en la alimentación en el momento de su adición. Los datos de concentraciones monoméricas en % en peso se refieren además a la cantidad total de monómeros introducidos en momento en cuestión, y/o en el intervalo de tiempo en cuestión. En contraste, las cantidades o valores brutos se refieren a la cantidad total de un componente, que se añade a lo largo de toda la duración de una alimentación. En caso de que se diga lo contrario, se entiende por alimentación monomérica la suma de todas las alimentaciones monoméricas.

Para la reducción del contenido en componentes residuales volátiles se ha mostrado beneficioso, introducir los monómeros a ser posible rápido en la reacción de polimerización. Preferentemente se introducen los monómeros a polimerizar en la reacción de polimerización en el plazo de como máximo 8 h, especialmente entre 2 y 6 h, prefiriéndose especialmente entre 2,5 y 5 h.

En un modo de ejecución preferido de la invención se aumenta alrededor de al menos un 10% en peso, preferentemente como mínimo un 15% en peso, por ejemplo, alrededor del 10 al 40% en peso y especialmente alrededor del 15 al 30% en peso, relativo a los monómeros en la alimentación, la concentración de butadieno en la alimentación monomérica durante un periodo de al menos el 1% de la duración total de la alimentación en un momento, cuando se ha introducido al menos el 70% de monómeros a polimerizar en la reacción de polimerización.

Por regla general, el intervalo de tiempo en que la alimentación monomérica presenta una alta concentración de butadieno, asciende a al menos el 1% y especialmente a al menos el 2% de la duración total de la alimentación monomérica y no supera preferentemente una duración del 20%, especialmente del 10%, y vale, por ejemplo, del 1 al 20%, especialmente del 2 al 10% de la duración total de la alimentación monomérica.

La concentración de butadieno en la alimentación monomérica se eleva preferentemente al menos al 50%, especialmente al menos al 55% en peso. Correspondientemente asciende la concentración de estírol durante este periodo preferentemente a no más del 50% y de manera especialmente preferida no más del 45% en peso.

Preferentemente se lleva a cabo la variación de la composición de la alimentación, cuando se ha introducido al menos el 75% y especialmente al menos el 80% y preferentemente antes del 99%, especialmente antes del 95% y de manera especialmente preferida antes del 90% de los monómeros a polimerizar en la reacción de polimerización.

La variación de la composición en la alimentación monomérica puede verificarse de forma continua o por etapas en uno o en más, por ejemplo, en 2, 3, 4, 5 o 6 pasos hasta un valor final o dentro de un intervalo limitado de tiempo, que finaliza antes del final de la adición de monómeros.

ES 2 266 592 T3

La variación de la composición de la alimentación monomérica puede controlarse de diferentes modos. Por ejemplo, se puede introducir butadieno y estírol en la reacción de polimerización a través de alimentaciones monoméricas separadas. O se introduce una cantidad parcial de un tipo de monómero, por ejemplo, una cantidad parcial de butadieno, a través de una alimentación separada de las cantidades residuales del monómero en la reacción de polimerización.

5 Una variación del ratio de alimentación relativo de las alimentaciones monoméricas ocasiona entonces de manera sencilla una variación de la composición bruta de la alimentación monomérica. Claramente se pueden introducir los monómeros M1 y M2 y eventualmente M3 también a través de una alimentación conjunta en la reacción de polimerización y preajustar la composición actual de la alimentación mediante los mecanismos de mezcla apropiados, que
10 posibilitan una mezcla continua de las corrientes líquidas. Así, los mezcladores estáticos son especialmente apropiados.

En un modo de ejecución preferido A se reduce hacia el final de la adición de monómeros el ratio de entrada de la alimentación monomérica que contiene estírol a ratio de entrada de butadieno constante, y preferentemente de forma, que la proporción del estírol en la alimentación monomérica en el momento del final de la adición de
15 monómeros ascienda a menos del 40% en peso, especialmente menos del 20% en peso y especialmente al 0% en peso. La variación se lleva a cabo preferentemente, cuando se ha introducido el 80%, especialmente del 90 al 99,5% y de manera especialmente preferida del 95 al 99% del monómero. Esto se logra de forma especialmente sencilla mediante la finalización de la entrada de estírol antes de que finalice la entrada de butadieno, especialmente cuando se ha introducido del 90 al 99,5% en peso y, de manera especialmente preferida del 95 al 99% en peso de todo el
20 butadieno a polimerizar.

Por el contrario, se puede incrementar hacia el final de la adición de monómeros el ratio de entrada de butadieno hasta un valor final o al menos en un limitado intervalo de tiempo, a ratio constante de la adición de estírol (modo de ejecución B). También se pueden combinar ambas medidas. En lo que se refiere a la duración de la fase de ratio
25 incrementado de entrada de butadieno es efectivo lo comentado anteriormente.

Como forma especial del modo de ejecución B se prefiere especialmente un modo de ejecución B', en el que se introduce una mezcla monomérica, que contiene estírol y butadieno y eventualmente monómero M3, en aproximadamente composición monomérica constante, a la reacción de polimerización como alimentación monomérica Mz1, reduciéndose la proporción del butadieno en la composición bruta de Mz1 alrededor del 0,5 al 20% en peso, relativo a la cantidad total de butadieno en la composición monomérica a polimerizar. Cuando se ha introducido al
30 menos el 70%, preferentemente del 75 al 99% y especialmente del 80 al 95% de la alimentación monomérica Mz1 en la reacción de polimerización; se añade entonces del 0,5 al 20%, preferentemente del 1 al 10% y especialmente del 2 al 5% en peso de butadieno, relativo a la cantidad total de todo el butadieno a polimerizar, como alimentación Mz2 paralelamente a la cantidad residual de la alimentación monomérica Mz1 en la reacción de polimerización. La alimentación Mz2 contiene preferentemente menos del 5% en peso de monómeros diferentes del butadieno M2 y/o M3. La alimentación Mz2 contiene especialmente butadieno como único monómero. La adición de Mz2 puede verificarse empezando en el momento arriba citado hasta el final de la reacción de polimerización o dentro de un pequeño intervalo. La duración total de la alimentación Mz2 asciende preferentemente a del 1 al 20% y especialmente del 2 al 10% de la duración total de Mz1. Las alimentaciones Mz1 y Mz2 deben entenderse, por ello, como corrientes de material. Mz1 y Mz2 se pueden introducir también a través de entradas separadas en el reactor de polimerización. Asimismo, es posible llevar las concentraciones monoméricas correspondientes a las corrientes de material Mz1 y Mz2 empleando mecanismos de mezcla apropiados mediante una alimentación conjunta en el
40 reactor.

La adición del monómero puede verificarse tanto en forma de mezcla del monómero como tal, como en forma de emulsión acuosa de los monómeros M1 a M3, prefiriéndose por regla general el último procedimiento. En el modo de ejecución B' se introduce frecuentemente en la reacción de polimerización la alimentación rica en butadieno Mz2 como puro monómero y/o mezcla monomérica y la alimentación Mz1 como emulsión acuosa.
50

En caso de que se introduzca el monómero en la reacción de polimerización como emulsión acuosa, asciende la proporción de monómeros convencionalmente a del 30 al 90%, especialmente del 40 al 80% en peso del peso total de la emulsión. Además, la emulsión monomérica contiene, por regla general, al menos una parte, preferentemente al menos el 70%, especialmente al menos el 80% en peso o la cantidad total de los compuestos de superficie activa normalmente necesarios para una polimerización por emulsión.
55

En los polímeros resultantes no aparece tampoco ninguna escalonabilidad en la modificación de la composición monomérica en los modos descritos, que se manifestara, por ejemplo, mediante varias temperaturas de transición vítrea en el DSC del polímero.
60

Para el procedimiento conforme a la invención son fundamentalmente apropiados los conocidos sistemas iniciadores para una polimerización radical acuosa por emulsión. Los iniciadores preferidos son hidrosolubles. Se prefieren especialmente aquellos iniciadores que presentan un grupo peróxido, como los peróxidos e hidroperóxidos inorgánicos y orgánicos. Se prefieren especialmente el peróxido de hidrógeno y las sales del ácido peroxodisulfúrico como, por ejemplo, el peroxodisulfato sódico. Son también apropiados los hidroperóxidos orgánicos como hidroperóxido
65 tert.-butílico e hidroperóxido de cumol. Se ha probado parcialmente el empleo de los anteriormente citados peróxidos junto con un agente reductor y/o un compuesto metálico, que pueda cambiar su nivel de valencia.

ES 2 266 592 T3

Son agentes reductores apropiados: ácido ascórbico, ácido hidroximetanosulfúrico, el aducto bisulfito de acetona, sulfito o hidrógenosulfito sódicos. Ejemplos de adecuados compuestos metálicos son las sales y complejos hidrosolubles del hierro, del vanadio o del cobre. Convencionalmente se emplea el iniciador radical en una cantidad del 0,1 al 3% en peso, relativo a los monómeros a polimerizar.

La temperatura de polimerización depende genuinamente de las características de descomposición del iniciador de la polimerización y asciende preferentemente a al menos 60°C, especialmente a al menos 70°C, de manera especialmente preferida a al menos 80°C y de manera muy especialmente preferida a al menos 90°C. Convencional no se supera una temperatura de polimerización de 120°C y preferentemente de 110°C, para evitar costosos aparatos de impresión.

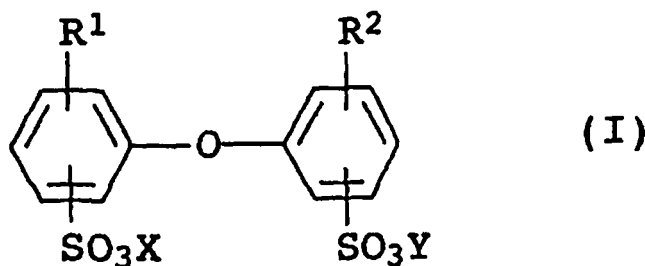
Para la obtención de un escaso contenido residual de monómeros se ha mostrado ventajoso, someter durante la polimerización a la mezcla de reacción a una mezcla intensiva. Una mezcla intensiva puede alcanzarse la mezcla de reacción a través de un bypass, por ejemplo mediante el empleo de especiales agitadores en combinación con altas velocidades de agitación, mediante la combinación de agitadores con estátores o mediante agitación rápida, por ejemplo, bombas de trasiego, pudiendo estar el bypass provisto por su parte con mecanismos para la generación de fuerzas de corte, por ejemplo, fuertemente sujetos como láminas de corte o de perforación. Por agitadores especiales se entienden aquellos agitadores, que además de un componente tangencial de corriente genera también un campo de corriente axial. Otros agitadores se describen por ejemplo en la DE-A 197 11 022. Se prefieren especialmente los agitadores multietapa. Ejemplos de agitadores especiales para la creación de las componentes tangencial y axial de la corriente son: agitadores de palas cruzadas; agitadores MIG® e INTERMIG® (agitadores multietapa de impulso en contracorriente y agitadores por interferencia multietapa de impulso en contracorriente del Fab. EKATO); turboagitadores de flujo axial, pudiéndose construir los agitadores antes citados monoetapa o multietapa y combinarse con agitadores convencionales, en adelante agitadores helicoidales, preferentemente en versión perimetral; agitadores coaxiales, que presentan un agitador perimetral en forma de ancla y un mono- o multietapa, agitador central de alta velocidad; así como agitadores multipala. Son también apropiados los tipos de agitadores descritos en la DE-C1 4421949, la P-A 292002, y la WO 93/22350.

La polimerización radical acuosa por emulsión se lleva a cabo, generalmente, en presencia de compuestos de superficie activa. Como compuestos de superficie activa se conocen tanto los emulgentes como también los coloides protectores que, a diferencia de los emulgentes, presentan, por regla general, un peso molecular superior a 2000 Dalton y son hidrosolubles. Las sustancias de superficie activa se pueden introducir junto con los monómeros, por ejemplo en forma de emulsión monomérica acuosa. Claramente se puede aportar también una parte o la totalidad de las sustancias de superficie activa al recipiente de polimerización.

Los emulgentes preferidos son emulgentes aniónicos y no iónicos, que se emplean, por regla general, en concentraciones del 0,2 al 10%, preferentemente del 0,5 al 5% en peso, relativo al polímero en la dispersión y/o a los monómeros M a polimerizar.

Entre los emulgentes aniónicos se cuentan las sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (radical alquílico: C₈-C₂₀), de alcanoles etoxilados de semiésteres del ácido sulfúrico (Grado EO: 2-50, radical alquílico: C₈-C₂₀) y alquifenoles etoxilados de semiésteres del ácido sulfúrico (Grado EO: 3-50, radical alquílico: C₄-C₂₀), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquílico: C₈-C₂₀) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquílico: C₄-C₂₀). Otros emulgentes aniónicos adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Métodos de la Química Orgánica, Tomo XIV/1, Sustancias Macromoleculares, Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 192-208.

Entre las sustancias aniónicas de superficie límite activa se cuentan también compuestos de Fórmula general I,



donde R¹ y R² significan hidrógeno o radicales alquílicos lineales o ramificados con de 6 a 18 átomos de carbono y especialmente con 6, 12 y 16 átomos de carbono, no pudiendo R¹ y R² ser simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente el sodio. Frecuentemente se usan mezclas industriales, que presentan una proporción del 50 al 90% en peso de productos monoalquilados, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca registrada de Dow Chemical Company). Los compuestos I son generalmente conocidos, por ejemplo, gracias a la US-A-4,269,749.

ES 2 266 592 T3

Son emulgentes no iónicos adecuados los emulgentes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (Grado EO: 3-50, radical alquílico: C₄-C₉), alcoholes etoxilatos de cadena larga (Grado EO: 3-50, radical alquílico: C₈-C₃₆), así como copolímeros de injerto óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Se prefieren los alcanos etoxilatos de cadena larga (radical alquílico: C₁₀-C₂₂, grado medio de etoxilación: 3-50) y, entre ellos, de manera especialmente preferida aquellos a base de oxoalcoholes y alcoholes originales con un radical alquílico C₁₂-C₁₈lineal o ramificado y un grado de etoxilación de 8-50.

En el procedimiento conforme a la invención se emplean preferentemente los emulgentes aniónicos o combinaciones de al menos un emulgente aniónico y uno no iónico.

Son coloides protectores adecuados, por ejemplo: los alcoholes polivinílicos, derivados del almidón y la celulosa, polímeros conteniendo grupos carboxílicos como homo- y copolímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con comonómeros como estírol, olefinas o ésteres hidroxialquílicos, o homo- y copolímeros conteniendo vinilpirrolidona. Una detallada descripción de otros coloides protectores apropiados se encuentra en Houben-Weyl, Métodos de la Química Orgánica, Tomo XIV/1, Sustancias Macromoleculares, Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 411-420. También se pueden usar mezclas de emulgentes y/o coloides protectores.

Considerando el empleo como ligante en masas de recubrimiento de papel, las mezclas monomérica a polimerizar contienen además del 20 al 80%, especialmente del 40 al 70% en peso de estírol y del 20 al 80%, especialmente del 30 al 55% en peso de butadieno, hasta el 30%, preferentemente hasta el 20% y especialmente hasta el 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 20 ó del 1 al 10% en peso de comonómeros etilénicamente insaturados diferentes de estírol y butadieno. Ejemplos de comonómeros son:

- monómeros monoetilénicamente insaturados con grupos ácidos, como los ácidos mono- y dicarboxílicos con de 3 a 10 átomos de carbono, como el acrílico, metacrílico, crotónico, acrilamidoglicólico, vinilacético, maleico, itacónico y los semiésteres del ácido maleico con alcanos C₁-C₄; ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados como el vinilsulfónico, alilsulfónico, estírolsulfónico, 2-acrilamidometilpropanosulfónico, y ácidos fosfóricos etilénicamente insaturados, por ejemplo, vinilfosfórico, alilfosfórico, estírolfosfórico y 2-acrilamido-2-metilpropanofosfórico y sus sales hidrosolubles, por ejemplo sus sales de metales alcalinos, preferentemente los ácidos acrílico y metacrílico. Estos monómeros se pueden contener en los monómeros M en una proporción de hasta el 10%, por ejemplo, del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,1 al 4% en peso;

- amidas monoetilénicamente insaturadas de ácidos carboxílicos, como la acrilamida y la metacrilamida, así como las N-(hidroxi-C₁-C₄-alquil)amidas, preferentemente las N-metilolamidas etilénicamente insaturadas de ácidos carboxílicos, como la N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida. Estos monómeros pueden contenerse en los monómeros M en una proporción de hasta el 10%, por ejemplo, del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,1 al 4% en peso;

- hidroxialquilésteres monoetilénicamente insaturados de ácidos carboxílicos, especialmente hidroxietil-, y hidroxipropil und hidroxibutilésteres, por ejemplo, el hidroxietilacrilato, el hidroxipropilacrilato, el hidroxietilmetacrilato y el hidroxipropilmetacrilato. Estos monómeros pueden contenerse en los monómeros M en una proporción de hasta el 10%, por ejemplo, del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,5 al 5% en peso;

- nitrilos etilénicamente insaturados con preferentemente de 3 al 10 átomos de carbono como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. Estos monómeros pueden contenerse en los monómeros M en una proporción de hasta el 30%, por ejemplo, del 1 al 30%, preferentemente del 5 al 20% en peso;

- monómeros reactivos: entre los monómeros reactivos se cuentan aquellos que presentan una funcionalidad reactiva apropiada para el reticulado. Para esto cuentan además de los antes citados ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, sus monómeros N-alquilolamidas y ésteres hidroxialquílicos, que presentan un grupo carbonilo o un grupo epoxídico, por ejemplo N-diacetonacrilamida, N-diacetonametacrilamida, acetilacetoxietilacrilato y acetilacetoxietilmetacrilato, glicidilacrilato y glicidilmetacrilato. Estos monómeros pueden contenerse en los monómeros M en una proporción de hasta el 10%, por ejemplo, del 0,5 al 10% en peso

- y monómeros reticulados: entre los monómeros reticulados cuentan aquellos que presentan al menos dos no conjugados etilénicamente insaturados enlaces, por ejemplo, los di- y triacrilatos y/o -metacrilatos de alcoholes di- y trifuncionales, por ejemplo, etilenglicoldiacrilato, dietilenglicoldiacrilato, trietilenglicoldiacrilato, butanodioldiacrilato, hexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato y tripropilenglicoldiacrilato. Estos monómeros pueden contenerse en los monómeros M en una proporción de hasta el 2%, preferentemente no más del 1%, por ejemplo, del 0,01 al 2%, preferentemente del 0,01 al 1% en peso. En un modo de ejecución preferido, los monómeros M no incluyen ningún monómero reticulado.

Los comonómeros preferidos son los ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con de 3 a 10 átomos de carbono, sus amidas, sus ésteres hidroxil-C₂-C₄-alquílicos, sus N-(hidroxi-C₁-C₄-alquil)amidas así como los nitrilos etilénicamente insaturados antes citados. Son comonómeros especialmente preferidos los ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

ES 2 266 592 T3

En un modo de ejecución especialmente preferido, contiene la mezcla a polimerizar del monómero M

- del 40 al 70% en peso de estirolo,
- del 30 al 59% en peso de butadieno y
- del 1 al 10% en peso de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado.

En otro modo de ejecución preferido se reemplaza una parte del estirolo, preferentemente del 5 al 20% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, por acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. En este modo de ejecución preferido, la mezcla a polimerizar contiene, por ejemplo:

- del 30 al 65% en peso de estirolo,
- del 30 al 59% en peso de butadieno,
- del 5 al 20% en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo y
- del 1 al 10% en peso de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado.

Considerando el empleo como ligante en bandas coloreadas de papel se ha mostrado beneficioso, que el polímero resultante de la polimerización presente una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a +50°C y preferentemente en el intervalo de 0 a 30°C. Como temperatura de transición vítrea es efectiva aquí la denominada temperatura del punto medio, que se puede determinar acorde a la ASTM 3418-82 mediante DSC.

La temperatura de transición vítrea de la mezcla monomérica M empleada puede controlarse de manera conocida.

Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Tomo II) 1, 123 [1956] y Enciclopedia Ullmanns de la Química Industrial, Weinheim (1980), pág. 17, 18) es efectivo para la temperatura de transición vítrea de polímeros mezclados con grandes masas molares en buena aproximación

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

representando X^1, X^2, \dots, X^n las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros preparados eventualmente sólo de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los últimos se conocen, por ejemplo, gracias a la Enciclopedia Ullmanns de la Química Industrial, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) pág. 169 o a J. Brandrup, E.H. Immergut, Manual del Polímero 3ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1989. El poliestirol posee según esto una T_g de 380 K y el polibutadieno una T_g de 171 K y/o 166 K.

Los polímeros obtenidos según el procedimiento acorde a la invención presenta, por regla general, un diámetro de partícula de mitad de peso inferior a 1000 nm. El valor de d_w del tamaño de partícula se define comúnmente como la mitad del peso del tamaño de partícula, como se determina mediante una ultracentrífuga analítica correspondientemente al método de W. Scholtan y H. Lange, coloide-Z. y Z.-polímeros 250 (1972) páginas 782-796. La medición ultracentrífuga suministra la distribución de masas integral del diámetro de partícula de una muestra. De aquí se puede deducir, qué porcentaje en peso de las partículas posee un diámetro igual o inferior a un determinado tamaño. En relación con el empleo conforme a la invención en masas de recubrimiento de papel, el diámetro de partícula de mitad de peso es preferentemente inferior a 500 nm, especialmente inferior a 300 nm, y de manera especialmente preferida se encuentra en el intervalo de 50 a 300, y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 70 a 200 nm.

Se conocen procedimientos para el ajuste del tamaño de partícula de polímero de una dispersión polimérica acuosa gracias al estado de la técnica. La polimerización por emulsión para el ajuste de un tamaño definido de partícula del polímero se efectúa preferentemente según el procedimiento látex en grano o en presencia de un látex en grano elaborado *in-situ*. Se conocen procedimientos para esto y se pueden extraer del estado de la técnica (vea EP-B 40419, así como la "Enciclopedia de la Ciencia y Tecnología del Polímero", Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., Nueva York 1966, pág. 847).

Por regla general resulta beneficioso, que la polimerización por emulsión se lleve a cabo en presencia de uno o varios polímeros muy finamente divididos en forma de látices acuosas (denom. látices en grano). Preferentemente se introduce del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,1 al 5% y especialmente del 0,2 al 3% en peso de al menos un látex en grano (contenido en sólidos del látex en grano, relativo a la cantidad total de monómeros). El látex en grano puede introducirse parcial o completamente con los monómeros en la reacción de polimerización. Sin embargo, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente con entreverado látex en grano (Grano patrón). El látex presenta por regla general un tamaño de partícula de mitad de peso de 10 a 200 nm, preferentemente de 20 a 100 nm y especialmente de 20 a 50 nm. Sus monómeros constituyentes son, por ejemplo: estirolo, metilmetacrilato, n-butilacrilato y mezclas de estos, pudiendo contener el látex en grano también en supeditadas cantidades de ácidos carboxílicos etilénicamente

ES 2 266 592 T3

insaturados monopolimerizados, por ejemplo, ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus amidas, preferentemente de menos del 10% en peso, relativo al peso total de las partículas de polímero en el látex en grano.

5 En el caso de empleo de un látex en grano se procede frecuentemente de forma que se aporta al recipiente de polimerización el látex en grano parcial o completamente, preferentemente hasta al menos un 80%, se añade una parte del iniciador, preferentemente en las cantidades citadas anteriormente, y eventualmente una parte de los monómeros a polimerizar y se calienta hasta la temperatura de polimerización deseada. La introducción del iniciador y del látex en grano puede verificarse claramente también en secuencias inversas de serie. La adición de monómeros se lleva a cabo preferentemente sólo en condiciones de polimerización. Convencionalmente contiene la muestra además del iniciador y del látex en grano incluso agua y eventualmente una parte de los compuestos de superficie activa.

15 Por regla general no se supera un valor de pH de 9 durante la polimerización. El control de los valores de pH se lleva a cabo sencillamente mediante adición de un neutralizante durante el transcurso de la reacción de polimerización. Son apropiadas, por ejemplo, las bases como el hidróxido, carbonato o hidrogenocarbonato alcalinos, cuando el valor de pH aumenta durante la polimerización. Este es, por ejemplo, el caso de empleo de peroxodisulfatos como iniciadores de la polimerización.

20 A continuación de la reacción de polimerización se lleva a cabo frecuentemente incluso una polimerización ulterior para la reducción de los monómeros no transformados en la dispersión (denom. monómeros residuales). Esta polimerización ulterior se denomina también frecuentemente desodorización química. La desodorización química se lleva a cabo, por regla general, mediante polimerización radical ulterior, especialmente bajo la influencia de sistemas iniciadores redox, como se especifican, por ejemplo, en la DE-A 44 35 423, la DE-A 44 19 518, así como en la DE-A 44 35 422. Se prefiere efectuar la polimerización ulterior con un sistema iniciador redox de al menos un peróxido orgánico y un agente reductor, preferentemente un sulfito inorgánico o la sal de un ácido α -hidroxisulfónico y/o sulfínico (aducto de hidrógenosulfito sódico en compuesto carbonílico). Las concentraciones de iniciador para la polimerización ulterior se hallan generalmente en el intervalo del 0,1 al 5%, preferentemente del 0,2 al 3% y especialmente del 0,3 al 2% en peso, relativo a todos los monómeros polimerizados. En el caso de sistemas iniciadores de más componentes, por ejemplo, de sistemas iniciadores redox, los valores de las concentraciones se refieren a la cantidad total de estos componentes. La desodorización química se efectúa preferentemente a temperaturas en el intervalo de 60 a 100°C y especialmente de 70 a 95°C. la cantidad de iniciador empleado para la desodorización química puede añadirse en una porción o durante un mayor periodo de forma continua con ratio de alimentación de la dispersión constante o variable, por ejemplo, creciente. La duración de la adición oscila entonces por regla general en el intervalo de 10 min a 5 h y, especialmente, de 30 min a 4 h. La duración total de la polimerización química ulterior se encuentra generalmente en el intervalo de 15 min a 5 h y, preferentemente, de 30 min a 4 h.

35 Las dispersiones poliméricas obtenidas según el procedimiento conforme a la invención se caracterizan por una buena estabilidad mecánica y por un porcentaje de monómeros residuales comparativamente escasas. Las bandas coloreadas de papel a base de estas dispersiones tienen muy buena adhesión sobre papel y mejor resistencia al pelado en húmedo. La presente invención se relaciona también con bandas coloreadas de papel, que contienen al menos un copolímero estirolo-butadieno en forma de una de las dispersiones poliméricas acuosas conformes a la invención.

45 Las bandas coloreadas de papel incluyen genuinamente como constituyente principal al menos un pigmento inorgánico u orgánico. Ejemplos de pigmentos inorgánicos son los minerales arcillosos como caolín, sulfato de bario, dióxido de titanio, carbonato cálcico, blanco satén, talco, hidróxido de aluminio, óxido de zinc y similares. Ejemplos de pigmentos orgánicos son los látices de poliestirolo, así como las resinas urea-formaldehído, que se emplean asimismo preferentemente en forma de dispersión acuosa. Un modo de ejecución preferido conforme a la invención de bandas coloreadas de papel contiene como pigmento un mineral arcilloso, preferentemente caolín o carbonato cálcico.

50 La cantidad de ligantes en las bandas coloreadas de papel conformes a la invención supone generalmente de 3 a 30 y, preferentemente, de 5 a 20 partes en peso sobre 100 partes en peso de pigmento. Además, las bandas coloreadas de papel acordes a la invención contienen por cada 100 partes en peso de pigmento de 0,1 a 5 y preferentemente de 1 a 3 partes en peso de auxiliares. Para esto cuentan los agentes de mejora de la estabilidad en agua, los auxiliares dispersantes para los pigmentos, modificadores de la viscosidad, endurecedores, pigmentos de color, sustancias fluorescentes, agentes para el ajuste del valor del pH, así como coligantes.

55 En el caso de los coligantes se trata por regla general de polímeros hidrosolubles como la caseína, caseína modificada, almidón, almidón modificado, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, ácidos poliacrílicos y similares. La proporción de coligantes no supera por regla general 1 parte en peso, relativo a 100 partes en peso de pigmento.

60 Como agentes para el ajuste del valor del pH se emplean generalmente bases, preferentemente bases inorgánicas como los hidróxidos sódico, potásico o cálcico. La banda coloreada de papel tiene preferentemente un valor de pH en el intervalo de 7,5 a 9,5.

65 La elaboración de los bandas coloreadas de papel acordes a la invención se lleva a cabo comúnmente mediante la dilución/mezcla de los componentes, preferentemente mediante la adición de una dispersión polimérica acuosa, como se obtiene tras el procedimiento conforme a la invención, para dar una suspensión acuosa del pigmento, que ya, por regla general, contiene una parte o el total de los auxiliares necesarios.

ES 2 266 592 T3

Los bandas coloreadas de papel conformes a la invención conducen a recubrimientos con mejorada resistencia al pelado, especialmente mejorada resistencia al pelado en húmedo.

Los siguientes Ejemplos deberían aclarar la invención, sin embargo limitarla.

La determinación del tamaño de partícula del polímero se lleva a cabo mediante dispersión luminosa según la ISO 13321 con un ajustador automático Malvern 2C en muestras al 0,01% en peso. La permeabilidad a la luz se determinó en muestras al 0,01% en peso con una longitud de cubeta de 2,5 cm frente a agua pura como referencia. La determinación de la temperatura de transición vítrea se lleva a cabo mediante DSC según el método del punto medio.

La determinación del porcentaje volátil residual se lleva a cabo mediante análisis por cromatografía de gases.

I. Elaboración de las Dispersiones Poliméricas (Ejemplo 1, Ejemplos comparativos VI y V2)

Ejemplo 1

Dispersión D1

En un recipiente de polimerización se introdujeron 300 g de agua, 37 g de un polímero en grano al 33% en peso (d_{50} 30 nm), 3,7 g de terpinoles, así como un 10% de la disolución de iniciador (Alimentación 2) y se calentaron a 85°C.

Entonces se introdujeron la emulsión monomérica y la cantidad residual de la disolución de iniciador, a través de dos alimentaciones independientes empezando al mismo tiempo en el plazo de 4,5 h, conservando la temperatura, en el recipiente de polimerización. 4 h tras el comienzo de la alimentación se introdujeron 30 g de butadieno en el plazo de 5 min en el vaso de reacción. Tras el final de la adición de monómeros se enfrió a 70°C y se añadieron entonces, empezando al mismo tiempo, una disolución acuosa de 4 g de tert.-butilhidroperóxido en 70 g de agua y una disolución de 2,5 g de acetona, 7 g de una disolución acuosa al 40% en peso de bisulfito sódico en 67 g de agua, manteniendo la temperatura en el plazo de 2 h. A continuación se añadieron 60 g de hidróxido sódico acuoso al 25% en peso y se enfrió a temperatura ambiente.

Alimentación 1

970 g	de agua desionizada
24 g	de disolución de laurilsulfato sódico (28% en peso de agua)
15 g	de n-dodecilmercaptano
800 g	de estírol
630 g	de butadieno
45 g	de ácido acrílico

Alimentación 2

15 g de peroxodisulfato sódico en 210 g de agua

El contenido en sólidos de la dispersión fue de aproximadamente un 50% en peso. La permeabilidad a la luz valió un 48%. El tamaño de partícula de peso d_{50} fue de 160 nm. El valor de pH resultó 6,2 y la temperatura de transición vítrea T_g valió 1°C.

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante DSC como temperatura "mid-point". La permeabilidad relativa a la luz de la dispersión se calculó en muestras al 0,01% en peso frente a agua (100%) para una longitud de cubeta de 2,5 cm. La determinación del diámetro medio de partícula se llevó a cabo en muestras a aproximadamente un 0,01% en peso según la ISO 13321 mediante dispersión luminosa semielástica con un ajustador automático Malvern 2C.

Ejemplo 2

Dispersión D2

En un recipiente de polimerización se introdujeron 300 g de agua, 37 g de un polímero en grano al 33% en peso (d_{50} 30 nm), 1,8 g de terpinoles, así como un 10% de la disolución de iniciador (como en el Ejemplo 1) y se calentaron a 85°C.

Entonces se introdujeron a través de dos alimentaciones independientes empezando al mismo tiempo, en el plazo de 1 h una primera emulsión monomérica (Alimentación 1) y la cantidad residual de la disolución de iniciador en el plazo de 4 h, conservando la temperatura en el recipiente de polimerización. Directamente tras la finalización de la Alimentación 1 se añadió la Alimentación 2 en el plazo de 3,5 h en el reactor de polimerización. 4 h tras el

ES 2 266 592 T3

comienzo de la Alimentación 1 se añadieron 30 g de butadieno en el plazo de 5 min en el vaso de reacción. Tras el final de la adición de monómeros se enfrió a 70°C y se añadieron entonces, empezando al mismo tiempo, una disolución acuosa de 4 g de tert.-butilhidroperóxido en 70 g de agua y una disolución de 2,5 g de acetona, 7 g de una disolución acuosa al 40% en peso de bisulfito sódico en 67 g de agua, manteniendo la temperatura en el plazo de 2 h. A continuación se añadieron 60 g de hidróxido sódico acuoso al 25% en peso y se enfrió a temperatura ambiente.

Alimentación 1

10	216,0 g	de agua desionizada
	5,3 g	de disolución de laurilsulfato sódico (28% en peso de agua)
	3,3 g	de n-dodecilmercaptano
	2,0 g	de terpinoles
15	177,8 g	de estírol
	140,0 g	de butadieno
	10,0 g	de ácido acrílico

Alimentación 2

20	754,0 g	de agua desionizada
	18,7 g	de disolución de laurilsulfato sódico (28% en peso de agua)
	11,7 g	de n-dodecilmercaptano
25	622,2 g	de estírol
	490,0 g	de butadieno
	35,0 g	de ácido acrílico

Disolución de iniciador

30	15 g	de peroxodisulfato sódico en 210 g de agua
----	------	--

La dispersión polimérica obtenida tuvo un valor de pH de 6,2 y un contenido en sólidos de aproximadamente un 50% en peso. La permeabilidad a la luz valió un 48%. El tamaño de partícula de mitad de peso d_{50} fue de 160 nm. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 1°C.

Ejemplo comparativo 1

Dispersión V1

La polimerización se efectuó de forma análoga al Ejemplo 1 con la diferencia, que ni la muestra ni la alimentación monomérica contenían terpinoles. Se conservaron todos los demás parámetros procedimentales.

La dispersión polimérica obtenida tuvo un valor de pH de 6,2 y un contenido en sólidos de aproximadamente el 50% en peso. La permeabilidad a la luz valió un 48%. El tamaño de partícula de mitad de peso d_{50} fue de 160 nm. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 1°C.

Ejemplo comparativo 2

Dispersión V2

La polimerización se efectuó de forma análoga al Ejemplo 1 con la diferencia, que todos los terpinoles (3,8 g) se encuentran en la alimentación de los monómeros.

La dispersión polimérica obtenida tuvo un valor de pH de 6,2 y un contenido en sólidos de aproximadamente el 50% en peso. La permeabilidad a la luz valió un 48%. El tamaño de partícula de mitad de peso d_{50} fue de 160 nm. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea de aproximad

Los porcentajes volátiles residuales en las Dispersiones D1, D2, V1 y V2 antes de la desodorización física se muestran en la Tabla 1.

ES 2 266 592 T3

TABLA 1

5	Dispersión	D1	D2	V1	V2
	Butadieno [ppm]	110	190	100	320
	Dispersión	D1	D2	V1	V2
10	Estirol [ppm]	800	700	370	3700
	4-PCH [ppm]	50	40	30	80
	VCH [ppm]	130	120	100	290
15	4-PCH = 4-fenilciclohexano VCH = vinilciclohexano				

20 II Ensayo de la Técnica de Aplicación

1. Formulación para la banda coloreada

25	64 partes en peso	de agua
	70 partes en peso	de carbonato cálcico
	30 partes en peso	de caolín
	0,4 - 0,05 partes en peso	de hidróxido sódico de las sales sódicas del ácido poliacrílico (como disolución al 25% en peso)
30	0,5 partes en peso	de carboximetilcelulosa
	20 partes en peso	de dispersión polimérica (al 50% en peso), correspondiente a 10 g de polímero.

35 El contenido en sólidos del colorante ronda el 60%.

2. Elaboración y Ensayo de un Papel Recubierto

40 Como papel en bruto se empleó un papel pintado en bruto libre de madera con un peso específico de 70 g/m². La aplicación de la masa de recubrimiento de papel se llevó a cabo por una cara con 10 g/m² en una máquina para impregnar de laboratorio. El secado realizó con un eyector IR. Los papeles pasaron antes del Ensayo de la Técnica de Aplicación cuatro veces por una calandria de laboratorio (un par de laminado, presión de línea: 2000 N/cm).

45 Resistencia al Pelado en Seco

De los papeles a ensayar se cortaron bandas de un tamaño de 33x3 cm en dirección longitudinal y se almacenaron estas bandas durante 15 h a 27°C con una humedad relativa del 50% en local acondicionado.

50 Las bandas se estamparon a continuación en un mecanismo de impresión (examinador IGT de la estampabilidad AC2/AIC2) con un color estándar (tintas de imprenta 3808 del Fab. Lorilleux-Lefranc).

55 Las bandas de prueba se dirigieron a través del mecanismo de impresión con velocidad continuamente creciente (velocidad máxima 200 cm/s). Como medida para la resistencia al pelado en seco se tomó la velocidad en cm/s, a la que se verifica tras el comienzo de la impresión 10 el agrietamiento de la masa de recubrimiento de papel (puntos de pelado).

De los papeles a ensayar se cortaron muestras de un tamaño de 240x46 mm en dirección longitudinal.

60 Puesta en Marcha del Ensayo

Sobre el cilindro de impresión se coloca una cantidad proporcional de las tintas de imprenta y se deja caminar durante 1 min. Entonces se emplea un disco de impresión y se imprime 30 s.

65 La velocidad de impresión asciende a 1 m/s. Se coloca una tira de papel sobre un soporte de la muestra de impresión con la tira de papel estampada de nuevo en la posición de salida. Tras un periodo fijo se inicia de nuevo el proceso de impresión sin sustitución del disco de impresión. Este proceso se repite varias veces.

ES 2 266 592 T3

Tras cada paso se comprueba visualmente el pelado sobre la cara estampada de la tira de papel. Se indica el número de pasos hasta la primera aparición de pelado. En el caso de pelado muy fuerte se indica el último paso sólo como medio (por ejemplo, un pelado intenso tras el tercer paso se especifica mediante 2,5).

- 5 La banda coloreada F1 contiene Dispersión D1. La banda coloreada F2 contiene Dispersión D2, y la banda coloreada VF1 contiene Dispersión V1.

TABLA 2

Color	Ligante	Resistencia al pelado en seco [cm/s]	Prueba offset
F1	D1	88	5
F2	D2	84	5
VF1	V1	70	4

- 20 Los datos muestran que, mediante el empleo de terpinoles en combinación con alquilmecaptanos, puede obtenerse una mejora de propiedades de la técnica de aplicación. Una mejora adicional ocurre sólo entonces, cuando la cantidad principal de terpinoles se encuentra en la muestra.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 266 592 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la elaboración de una dispersión polimérica acuosa estirolo-butadieno mediante polimerización radical acuosa por emulsión de una mezcla monomérica M, que contiene

- estirolo,

- butadieno y eventualmente

10 - hasta un 30% en peso, relativo al 100% en peso del monómero, de comonómeros etilénicamente insaturados distintos de estirolo y butadieno;

15 en un recipiente de polimerización tras un procedimiento de alimentación de monómeros en presencia de un sistema regulador que contiene, relativo al 100% en peso de los monómeros,

- del 0,02 al 0,5% en peso de al menos un hidrocarburo KW con de 6 a 20 átomos de carbono, que se selecciona entre compuestos, que por abstracción de un átomo de hidrógeno forman un radical pentadienílico o 1-fenilalílico, y dímero de α -metilestirolo, así como

20 - del 0,3 al 2% en peso de un compuesto orgánico S conteniendo al menos un grupo SH,

25 y que se **caracteriza** porque se aporta al recipiente de polimerización al menos un 30%, preferentemente al menos un 50%, especialmente al menos un 80% y de manera especialmente preferida el total (y/o >95%) de hidrocarburo KW.

2. Procedimiento según la Reivindicación 1, **caracterizado** porque se introduce el compuesto orgánico S en el vaso de reacción durante el transcurso de la polimerización.

30 3. Procedimiento acorde a una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque el compuesto S se selecciona de entre alquilmercaptanos C₄-C₁₈.

4. Procedimiento acorde a una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque el hidrocarburo KW se selecciona entre terpinolos, γ -terpinos y dímero de α -metilestirolo.

35 5. Procedimiento acorde a una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque en un momento, cuando se ha introducido al menos el 70% de monómeros a polimerizar en la reacción de polimerización, la concentración del butadieno en la alimentación monomérica durante un periodo de al menos el 1% de la duración total de la alimentación se aumenta alrededor de al menos un 10% en peso, relativo a los monómeros en la alimentación.

40 6. Procedimiento acorde a la Reivindicación 5, **caracterizado** porque la concentración de butadieno en la alimentación monomérica en este periodo se eleva a, al menos, un 50% en peso.

45 7. Procedimiento acorde a la Reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque se introduce en la reacción de polimerización una mezcla monomérica que contiene estirolo, butadieno y eventualmente monómero M3 como alimentación monomérica Mz1 y entonces, cuando se ha introducido al menos el 70% de la alimentación monomérica Mz1 en la reacción de polimerización, se introduce en la reacción de polimerización del 0,5 al 20% en peso de butadieno, relativo a la cantidad total de todo el butadieno a polimerizar, como alimentación Mz2 paralela a la alimentación monomérica Mz1.

50 8. Procedimiento acorde a la Reivindicación 7, **caracterizado** porque se introduce la alimentación completa Mz2 dentro de un intervalo de tiempo, que asciende a del 1 al 20% de la duración de la alimentación Mz1.

55 9. Procedimiento acorde a una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque se conduce la polimerización en presencia de entre el 0,1 y el 10% en peso de al menos un látex en grano.

60 10. Procedimiento acorde a una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque los monómeros distintos de estirolo y butadieno se seleccionan entre ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con de 3 a 10 átomos de carbono, sus amidas, sus ésteres hidroxi-C₂-C₄-alquílicos, sus N-(hidroxi-C₁-C₄-alquil)amidas, así como sus nitrilos etilénicamente insaturados.

11. Procedimiento acorde a una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque la mezcla monomérica a polimerizar contiene:

65 - del 40 al 70% en peso de estirolo,

- del 30 al 59% en peso de butadieno y

ES 2 266 592 T3

- del 1 al 10% en peso de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado.

12. Procedimiento acorde a una de las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la mezcla monomérica a polimerizar contiene:

5

- del 30 al 65% en peso de estirolo,

- del 30 al 59% en peso de butadieno,

10

- del 5 al 20% en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo y

- del 1 al 10% en peso de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado.

15

13. Dispersión polimérica acuosa, obtenible mediante un procedimiento conforme a las Reivindicaciones 1 a 12.

14. Empleo de la dispersión polimérica acuosa acorde a la Reivindicación 13 como ligante en bandas coloreada de recubrimiento de papel.

20

15. Banda coloreada de papel, que contiene:

i) al menos un pigmento inorgánico,

ii) de 5 a 20 partes en peso de al menos un copolímero estirolo-butadieno en forma de dispersión polimérica acuosa conforme a la Reivindicación 13,

25

iii) de 0,1 a 5 partes en peso de un auxiliar común, en cada caso relativo a 100 partes en peso de pigmento.

30

35

40

45

50

55

60

65