

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 027**

51 Int. Cl.:

D21H 19/58 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 251/00 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2017 PCT/FI2017/050199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2017 WO17162922**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2017 E 17715961 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3433425**

54 Título: **Dispersión polimérica acuosa, su uso y método para preparar la dispersión polimérica acuosa**

30 Prioridad:

22.03.2016 FI 20165236

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

19.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEPO, ANNELI y
PEURANEN, HELENA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 807 027 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

Dispersión polimérica acuosa, su uso y método para preparar la dispersión polimérica acuosa

La presente invención se refiere al uso de una dispersión polimérica acuosa según el preámbulo de la reivindicación independiente adjunta.

5 Las dispersiones de copolímero de injerto de almidón se usan en la fabricación de pulpa y papel. Se pueden utilizar para diversos fines, por ejemplo, para composiciones de dimensionado de superficies o para aumentar la resistencia en seco del papel. Por ejemplo, el documento US 6,426,381 describe copolímeros de estireno/(met)acrilato que pueden usarse para dimensionar superficies. La dispersión polimérica acuosa se obtiene por copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidón. El almidón usado es almidón degradado y tiene un peso molecular promedio Mn de 500 a 10000.

10 Los modificadores reológicos se usan en colores de recubrimiento, que se aplican sobre la superficie de papel, cartón o similares. Un color de recubrimiento es típicamente una composición que comprende partículas minerales inorgánicas, agua, aglutinante(s) polimérico(s) natural(es) y/o sintético(s) y modificador(es) de reología. Los modificadores reológicos se utilizan para cambiar las características de flujo del color del recubrimiento. El modificador reológico permite una buena retención de agua y un comportamiento de viscosidad del color del recubrimiento. La retención de agua del color de recubrimiento describe la capacidad del color de recubrimiento para mantener la fase acuosa en contacto con las partículas minerales del color de recubrimiento. La retención de agua permite la acumulación de incluso presión hidrodinámica debajo de la cuchilla dosificadora, buena capacidad de funcionamiento y una superficie de recubrimiento lisa. Si la retención de agua del color de recubrimiento es demasiado baja, el papel base adsorbe el agua en el color de recubrimiento demasiado rápido, y el recubrimiento se deposita en la superficie del papel demasiado rápido.

15 Se sabe que utilizan almidón, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico o espesantes sintéticos como modificadores reológicos. Mejoran la retención de agua en el color del recubrimiento, pero al mismo tiempo también aumentan la viscosidad del color del recubrimiento. Por lo tanto, pueden usarse solo en cantidades limitadas, y las mejoras en la retención de agua deben equilibrarse con los problemas resultantes del aumento de la viscosidad del recubrimiento. Por lo tanto, existe la necesidad de un modificador reológico que pueda proporcionar una buena retención de agua y tener un buen comportamiento de viscosidad.

20 El documento US 2013/184407 describe una dispersión polimérica acuosa que tiene un valor D99 inferior a aproximadamente 160 nm y un método para controlar la distribución del tamaño de las partículas poliméricas formadas durante la preparación de la dispersión.

25 El documento WO 2010/070205 describe una composición de color de recubrimiento que comprende un pigmento y un sustituto aglutinante que comprende un copolímero de acrilato de estireno que tiene un tamaño medio de partícula ≤ 100 nm.

30 El documento US 2010/0160498 describe un método para mejorar las propiedades reológicas de una suspensión acuosa de pigmento mediante la adición de un agente de dispersión que comprende copolímero de acrilato de estireno.

Un objeto de esta invención es minimizar o incluso eliminar las desventajas existentes en la técnica anterior.

Un objeto también es proporcionar una dispersión polimérica acuosa que proporcione un comportamiento óptimo de retención de agua y viscosidad cuando se usa en un color de recubrimiento.

Algunas realizaciones preferibles de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

35 Una dispersión polimérica acuosa típica tiene una viscosidad de ≤ 150 mPas con un contenido de sólidos del 40% y comprende partículas poliméricas que tienen un tamaño de partícula D50 inferior a 85 nm, obteniéndose la dispersión polimérica por copolimerización en emulsión de radicales libres de al menos monómero (a) y monómero (b), donde

– el monómero (a) es al menos un estireno opcionalmente sustituido, y

– el monómero (b) es al menos un (met)acrilato de alquilo C₁-C₄,

40 en una mezcla de reacción que comprende almidón degradado que tiene un peso molecular promedio Mn <1000 g/mol.

El método típico para preparar una dispersión polimérica acuosa comprende la copolimerización en emulsión de radicales libres de al menos monómero (a) y monómero (b), donde

– el monómero (a) es al menos un estireno opcionalmente sustituido, y

50 – el monómero (b) es al menos un (met)acrilato de alquilo C₁-C₄,

en una mezcla de reacción que comprende almidón degradado que tiene un peso molecular promedio $M_n < 1000$ g/mol.

5 Un uso típico según la presente invención de la dispersión polimérica acuosa es como un modificador de retención en un color de recubrimiento para mejorar la retención de agua del color de recubrimiento como se define en la reivindicación 1.

10 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que cuando la copolimerización en emulsión de radicales libres se realiza en presencia de almidón degradado, que tiene un peso molecular promedio $M_n < 1000$ g/mol, la dispersión polimérica resultante tiene un alto contenido de sólidos pero baja viscosidad, lo cual es ventajoso en vista de la producción de la dispersión a escala industrial. Además, la dispersión polimérica obtenida muestra una mejora inesperada cuando se usa como un modificador reológico en un color de recubrimiento. Proporciona al color del recubrimiento excelentes propiedades de retención de agua y viscosidad, tanto de bajo cizallamiento como de alto cizallamiento. El origen del efecto observado aún no se comprende completamente. Se asume, sin desear estar sujeto a una teoría de que el almidón fuertemente degradado es capaz de formar enlaces de hidrógeno y retener agua de manera efectiva en el color del recubrimiento, al tiempo que proporciona una baja viscosidad a velocidades de cizallamiento bajas y altas. Es inesperado que el grado de degradación del almidón tenga un efecto positivo tan fuerte sobre las propiedades de la dispersión del polímero y su compatibilidad con otros componentes de color de recubrimiento.

La polimerización usando un sistema redox soluble en agua que se une al injerto como iniciador de radicales libres se realiza en la mezcla de reacción, que comprende almidón y al menos monómeros (a) y (b).

20 La dispersión polimérica acuosa tiene una viscosidad ≤ 150 mPas, medida al 40% en peso de contenido de sólidos, a 25 °C, utilizando el viscosímetro Brookfield LVDV con el eje 18 y utilizando la velocidad de rotación más alta posible para el eje. Preferiblemente, la dispersión polimérica acuosa tiene una viscosidad en el intervalo de 1-150 mPas, preferiblemente 5-100 mPas, más preferiblemente 5-70 mPas, incluso más preferiblemente 5-49 mPas, medido al 40% en peso de contenido de sólidos, a 25 °C, mediante el uso del viscosímetro Brookfield LVDV con eje 18.

25 El bajo peso molecular promedio en número del almidón degradado reduce el efecto de aumento de la viscosidad de la dispersión polimérica en la composición de recubrimiento y, simultáneamente, también aumenta la retención de agua en la composición de color de recubrimiento. Esto mejora el comportamiento del color de recubrimiento, especialmente en el recubrimiento de cuchillas, así como la capacidad de ejecución del color de recubrimiento en la cuchilla de recubrimiento. El color del recubrimiento no está sujeto a un aumento de la viscosidad bajo la presión de la cuchilla, y la dispersión polimérica ayuda a retener el agua de manera óptima en la capa de recubrimiento, lo que proporciona un resultado de recubrimiento suave y sin defectos. Además, el bajo peso molecular promedio M_n del almidón degradado asegura que el tamaño de partícula de las partículas polimérica en la dispersión permanezca pequeño. Según una realización preferible de la invención, el almidón degradado tiene un peso molecular promedio $M_n < 1000$ g/mol, preferiblemente < 800 g/mol, más preferiblemente < 500 g/mol. El almidón degradado puede tener el peso molecular promedio M_n en el intervalo de 100-990 g/mol, preferiblemente 100-790 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 100-490 g/mol, incluso más preferiblemente 100-400 g/mol. El peso molecular promedio M_n del almidón se puede determinar, por ejemplo, mediante el uso de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) empleando el siguiente equipo y procedimiento: equipo Viscotek GPCmax TDA 302 SEC, conjunto de columnas que comprende tres columnas (Waters Ultrahydrogel 2000, 500 y 120) y una precolumna. El eluyente es NaNO_3 0,1 M acuoso con acetonitrilo al 2,5% (v/v) con un caudal de 0,8 ml/min a 35 °C. El volumen de inyección es de 50 μl con una concentración de muestra de 2 mg/ml. La señal del detector diferencial de índice de refracción se utiliza para la calibración de columna convencional con estándares de poliacrilato de sodio. El etilenglicol se usa como patrón interno.

45 El almidón degradado se puede obtener sometiendo el almidón a degradación oxidativa, térmica, ácida, hidrolítica o enzimática. Actualmente se prefiere la degradación oxidativa. El hipoclorito, peroxodisulfato, peróxido de hidrógeno o sus mezclas pueden usarse como agentes oxidantes. Según una realización, el almidón se degrada con hipoclorito para mejorar las propiedades de disolución del almidón, y después de eso se lleva a cabo una degradación adicional, por ejemplo con peróxido de hidrógeno, por ejemplo, poco antes de la posterior copolimerización. En este caso, el peróxido de hidrógeno (calculado como 100%) se usa en concentraciones de 0,3 a 5,0% en peso, basado en el almidón empleado. La cantidad exacta de peróxido de hidrógeno depende del peso molecular final al que se va a degradar el almidón.

50 El almidón degradado, que se usa en la presente invención, puede ser cualquier almidón natural degradado adecuado, tal como almidón de patata, arroz, maíz, maíz ceroso, trigo, cebada o tapioca. Los almidones que tienen un contenido de amilopectina $> 80\%$, preferiblemente $> 95\%$ son ventajosos.

55 El almidón degradado puede ser no iónico o tener una carga neta aniónica. El almidón que tiene carga neta aniónica puede ser aniónico, es decir, contener solo grupos cargados aniónicamente, o anfótero, es decir, contener grupos cargados aniónicamente y catiónicamente siempre que la carga neta del almidón sea aniónica. El almidón degradado es preferiblemente aniónico o anfótero con la carga aniónica neta. El almidón aniónico o anfótero comprende grupos aniónicos, tales como grupos carboxilato o fosfato. El grado de sustitución, DS, que indica el número de grupos cargados en el almidón en promedio por unidad de glucosa, es típicamente 0,01-0,20. Según una realización preferible de la invención, el almidón degradado es almidón de patata aniónico degradado o almidón de tapioca.

También es posible usar almidones modificados químicamente, como hidroxietil- o hidroxipropil-almidones.

Antes de la polimerización, el almidón degradado se disuelve en agua por calentamiento y se obtiene una disolución acuosa de almidón degradado. Según una realización de la invención, la viscosidad del almidón degradado en forma de disolución es <15 mPas, preferiblemente <10 mPas, medido a partir de 15% en peso de disolución, a 25 °C, con viscosímetro Brookfield LVDV con eje 18, 60 rpm. La viscosidad de la disolución de almidón se mide antes de la adición de monómeros y la formación de la mezcla de reacción.

La disolución de almidón degradado puede calentarse a un valor por encima de su temperatura de glutenización antes del comienzo de la polimerización. Típicamente, las etapas de polimerización del proceso de polimerización se llevan a cabo en un intervalo de temperatura de 30 a 100 °C, preferiblemente entre 70 y 98 °C. La temperatura puede ser >100 °C en caso de que se emplee un reactor a presión bajo presión superatmosférica.

Según una realización de la invención, la cantidad de almidón degradado en la mezcla de reacción al comienzo de la polimerización y antes de la adición de los monómeros está en el intervalo de 5-60% en peso, preferiblemente 10-45% en peso, más preferiblemente 11-35% en peso, calculado a partir del contenido de la mezcla de reacción al comienzo de la polimerización. La cantidad de almidón, como se define aquí, proporciona el tamaño de partícula óptimo para las partículas de copolímero obtenidas de estireno y acrilato, así como una estabilidad óptima para la dispersión polimérica obtenida.

La polimerización se lleva a cabo mediante la adición de los monómeros, que se describen más detalladamente a continuación, ya sea individualmente o como una mezcla, y los iniciadores de radicales libres adecuados para iniciar la polimerización, a la disolución acuosa de almidón que comprende almidón degradado que tiene un peso molecular promedio $M_n < 1000$ g/mol. Así se forma la mezcla de reacción para la polimerización. El proceso de polimerización se lleva a cabo típicamente en ausencia de oxígeno, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno. Según una realización de la invención, la cantidad total de monómeros en la mezcla de reacción es 10-92% en peso, preferiblemente 20-90% en peso, más preferiblemente 35-88% en peso, calculado a partir del contenido total de sólidos secos de la mezcla de reacción. La cantidad de monómeros se refiere aquí a la cantidad total de monómeros (a), (b) y (c) opcionales, que se añaden a la mezcla de reacción durante el proceso de polimerización. Los monómeros se añaden normalmente a la mezcla de reacción que comprende disolución acuosa de almidón durante un período de tiempo predeterminado.

La polimerización puede llevarse a cabo mediante un proceso de alimentación y un proceso discontinuo. También es posible un proceso de polimerización continua en una sucesión de hervidores agitados o un tubo de flujo. En un proceso de alimentación, que se prefiere, los monómeros y el iniciador de radicales libres se dosifican uniformemente en la disolución de almidón degradado en un reactor agitado. Durante todo el proceso de preparación y polimerización, se mantiene una mezcla completa con la ayuda de cualquier unidad de agitación o mezcla adecuada para que los monómeros añadidos y otros componentes se distribuyan de manera homogénea lo más rápido posible.

La cantidad de monómero (a) es 0,1-75% en peso, preferiblemente 5-60% en peso, más preferiblemente 10-55% en peso, calculada a partir del contenido total de sólidos secos de los monómeros (a), (b) y (c) opcional. Según una realización preferible, el monómero (a) se selecciona del grupo que comprende estireno, estirenos sustituidos, tales como α -metilestireno o viniltolueno, y cualquier mezcla de los mismos.

La cantidad de monómero (b) es 25-99,9% en peso, preferiblemente 30-95% en peso, más preferiblemente 35-90% en peso, calculado a partir del contenido total de sólidos secos de los monómeros (a), (b) y (c) opcional. Los monómeros de monómero (b) adecuados son monómeros de (met)acrilato de alquilo C_1-C_4 , que se seleccionan del grupo de acrilatos de alquilo C_1-C_4 , metacrilatos de alquilo C_1-C_4 o sus mezclas, por ejemplo, acrilato de n-butilo, isobutilo, terc-butilo o 2-butilo y los correspondientes metacrilatos de butilo; acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo o metacrilato de propilo. Según una realización preferida de la invención, el monómero (b) se selecciona de (met)acrilatos de butilo. Puede comprender, por ejemplo, una mezcla de al menos dos acrilatos de butilo isoméricos. Más preferiblemente, el componente de monómero (b) es acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo o una mezcla de acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo. Para mezclas de dos monómeros (b), la relación de mezcla puede ser de 1:99 a 99:1, a veces de 10:90 a 90:10.

Según una realización de la presente invención, la mezcla de reacción comprende también al menos un monómero (c), que es etilénicamente insaturado y diferente de los monómeros (a) y (b). Otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados adecuados (c) se seleccionan de un grupo que consiste en acrilato de etilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, ésteres de ácido acrílico y metacrílico con alcoholes que tienen más de cuatro átomos de C y además acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, vinilo, acetato y comonómeros aniónicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido estirenosulfónico. El ácido acrílico y el ácido estirenosulfónico se usan preferiblemente como monómero (c).

La cantidad del monómero (c) opcional puede ser 0,1-15% en peso, preferiblemente 0,1-10% en peso, más preferiblemente 0,1-7% en peso, calculado a partir del contenido total de sólidos secos de los monómeros (a), (b) y (c).

- Los iniciadores utilizados para la polimerización están en iniciadores de radicales libres convencionales, preferiblemente compuestos peroxo o azo. Ejemplos de estos son peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de sodio, potasio y amonio, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano).
 5 Preferiblemente, los iniciadores son solubles en agua, es decir, tienen una solubilidad en agua de > 1% en peso a 23 °C. El peróxido de hidrógeno, el peroxodisulfato de potasio y el peroxodisulfato de amonio son ventajosos.
- Los iniciadores de radicales libres descritos anteriormente también pueden usarse en presencia de agentes reductores convencionales, formando así el denominado sistema iniciador redox, que es adecuado para usarse como iniciador. Ejemplos de agentes reductores convencionales son por ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, pirosulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, ditionito de sodio, sulfonilato de formaldehído de sodio, ácido ascórbico y la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico.
 10
- Preferiblemente, el agente reductor se introduce como disolución. Se puede introducir de forma continua o periódica durante la alimentación de los monómeros y el iniciador. Se prefiere la introducción periódica.
- Los iniciadores de radicales libres, especialmente el peróxido de hidrógeno, también se pueden combinar con sales de metales pesados, tales como sales de cerio (IV), manganeso o hierro (II) para dar un sistema redox adecuado para ser utilizado como un sistema iniciador soluble en agua que proporciona alto rendimiento de injerto. Según una realización de la invención, se prefiere particularmente el uso de una combinación de peróxido de hidrógeno y sal de hierro (II) como sistema redox soluble en agua que se une al injerto. El rendimiento del injerto se entiende aquí la proporción del polímero que se acopla químicamente al almidón después del final de la polimerización.
 15
- La polimerización se puede llevar a cabo de modo que la sal de metales pesados del sistema redox, por ejemplo, la sal de hierro (II) se añade a la disolución de almidón antes de la polimerización, mientras que el peróxido de hidrógeno se añade simultáneamente pero por separado con los monómeros. Según una realización de la invención, la sal de hierro (II) se usa habitualmente en una concentración de 0,1-200 mg/l de ion Fe (II), preferiblemente 1-45 mg/l de ion Fe (II), más preferiblemente 2-18 mg/l de ion Fe (II), basado en la dispersión total. Preferiblemente, la cantidad de hierro (II) es lo más pequeña posible para evitar problemas de color en la dispersión final y el papel preparado. El peróxido de hidrógeno, calculado como el 100%, se añade en concentraciones de 0,2 a 3,0% en peso, basado en monómeros. Esta cantidad es adicional a la cantidad de peróxido de hidrógeno que se usa opcionalmente para la degradación del almidón.
 20
- Los sistemas iniciadores ternarios que consisten en iniciador de radicales libres, agente reductor y sal de metales pesados también son adecuados para la polimerización. El agente reductor puede introducirse inicialmente junto con la sal de hierro (II) antes de la polimerización.
 25
- Después del final de la adición de los monómeros y el iniciador, generalmente se deja que la mezcla de reacción continúe reaccionando durante algún tiempo para completar la polimerización. Los tiempos de reacción típicamente están entre 0,5 y 10 horas, preferiblemente entre 0,75 y 5 horas. Después de este tiempo de reacción subsiguiente, se puede añadir nuevamente una cierta cantidad de iniciador para polimerizar lo más sustancialmente posible los monómeros residuales todavía presentes en la mezcla de reacción.
 30
- El pH de la dispersión polimérica resultante puede ajustarse después de la polimerización mediante la adición de bases adecuadas, tales como hidróxidos de metales alcalinos y acetatos de metales alcalinos, preferiblemente disolución de hidróxido de sodio, disolución de hidróxido de potasio o amoniaco. Un valor de pH en el intervalo de 4-7 se establece preferiblemente de este modo. Además, también se pueden añadir sustancias tampón para estabilizar el pH durante el tiempo de almacenamiento.
 35
- Pueden usarse emulsionantes aniónicos o no iónicos de bajo peso molecular, tales como alcanosulfonato de sodio, dodecilsulfato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, ésteres sulfosuccínicos, éteres de poliglicol de alcohol graso, éteres de poliglicol de alquilarilo, etc., en la polimerización para mejorar el efecto de dispersión, pero la polimerización se lleva a cabo, por lo tanto, en ausencia de emulsionantes. Así, la polimerización está ventajosamente libre de emulsionantes.
 40
- El peso molecular del polímero injertado obtenido puede ajustarse adicionalmente mediante el uso concomitante de agentes de transferencia de cadena o reguladores, tales como n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, n-butil mercaptano, terc-butil mercaptano, etc.
 45
- La concentración, es decir, el contenido de sólidos secos, de la dispersión polimérica obtenida según la invención es típicamente > 30% en peso, más típicamente > 35%, preferiblemente 35-60% en peso, más preferiblemente 35-57% en peso, basado en el peso de la dispersión total.
 50
- Según una realización de la invención, la dispersión polimérica tiene un tamaño de partícula de valor D50 <80 nm, preferiblemente <75 nm y valor D99 <160 nm, preferiblemente <150 nm, más preferiblemente <130 nm, a veces incluso <115 nm. La dispersión polimérica típica tiene un valor D50 en el intervalo de 45-85 nm, preferiblemente 45-80 nm, más preferiblemente 45-75 nm, a veces incluso 45-70 nm. La dispersión polimérica típica tiene un valor D90 en el intervalo de 70-160 nm, preferiblemente 90-140 nm, más preferiblemente 100-135 nm. Todos los tamaños de partícula
 55

se miden usando Zetasizer Nano ZS, Malvern. Los valores D50 y D90 se refieren a los valores respectivos para el percentil 50 y 90 de una distribución basada en volumen.

5 La dispersión polimérica acuosa se usa como modificador reológico en un aditivo de color de recubrimiento. El color de recubrimiento se entiende aquí como una suspensión, que comprende agua, partículas minerales inorgánicas y aditivos, tales como aglutinantes y modificadores reológicos. El color de recubrimiento se puede usar para recubrir papel, cartón o similares.

10 Los minerales inorgánicos adecuados que pueden usarse en la presente invención son carbonato de calcio, caolín, caolín calcinado, talco, dióxido de titanio, yeso, tiza, blanco satinado, sulfato de bario, silicato de aluminio y sodio, hidróxido de aluminio o cualquiera de sus mezclas. El carbonato de calcio puede ser carbonato de calcio molido (GCC) o carbonato de calcio precipitado (PCC) o sus mezclas. Preferiblemente el mineral inorgánico es carbonato de calcio. El tamaño de partícula D50 de los minerales inorgánicos utilizados en las composiciones de recubrimiento está típicamente en el intervalo de <5 µm.

15 Los aglutinantes típicos que pueden usarse en la presente invención son aglutinantes de almidón y/o sintéticos. El almidón, que puede usarse como aglutinante natural, puede ser almidón nativo o almidón modificado, por ejemplo, almidón degradado o almidón sustituido. Los aglutinantes sintéticos típicos son los polímeros de látex a base de butadieno, estireno, acetato de vinilo, acrilato de butilo y monómeros de ácido acrílico. Los aglutinantes de látex sintéticos típicos que pueden usarse en la presente invención son látex conocidos en la técnica, tales como látex de estireno butadieno (SB), acrilato de estireno (SA) o acetato de polivinilo (PVAc). Preferiblemente, el aglutinante de látex es látex de estireno butadieno (SB). Los aglutinantes de látex sintético tienen un tamaño de partícula de alrededor de 0,1-0,2 µm.

20

La cantidad de aglutinante sintético en el color del recubrimiento está en el intervalo de 0,1 a 50 partes, preferiblemente de 1 a 25 partes, más preferiblemente de 1 a 20 partes.

La dispersión polimérica según la presente invención puede usarse junto con aglutinantes naturales y/o sintéticos. También es posible usar la dispersión polimérica como único aglutinante en la composición de recubrimiento.

25 La cantidad de dispersión polimérica según la presente invención en el color del recubrimiento puede estar en el intervalo de 0,1 a 50 partes, preferiblemente de 1 a 25 partes, más preferiblemente de 1 a 20 partes.

30 Típicamente, el color de recubrimiento según la presente invención tiene un contenido de sólidos de 50 a 74%, preferiblemente de 60 a 72%, más preferiblemente de 65 a 71% y una viscosidad de bajo cizallamiento <3500, típicamente de 100 a 2000 mPas. Las viscosidades se miden usando un viscosímetro Brookfield, tipo DV-II, con una velocidad de 100 rpm y usando el eje 3 o 4.

Como es habitual en la técnica, las cantidades de componentes de recubrimiento se dan en partes. Las cantidades se calculan en relación con la cantidad de pigmento mineral inorgánico en la composición de recubrimiento, y todas las cantidades se calculan y se proporcionan como materia seca y activa.

Experimental

35 Algunas realizaciones de la invención se ilustran en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Preparación de la dispersión polimérica A

40 Se dispersaron con agitación 148,0 g de un almidón de patata degradado oxidativamente (Perfectamyl A 4692) en 276 g de agua desmineralizadora en un reactor de vidrio de 1 l con una camisa de enfriamiento/calentamiento en atmósfera de nitrógeno. El almidón se disolvió calentando la mezcla a 95 °C durante 60 minutos. Después de la disolución del almidón, el pH se ajustó a 2 con ácido sulfúrico. Después de 5 minutos de mezcla, se añadieron al reactor 1,52 g de disolución acuosa al 1,0% de sulfato ferroso (II) heptahidrato. Después de 5 minutos, se añadieron 7,27 g de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 120 minutos, la degradación del almidón se completó. Se iniciaron las alimentaciones químicas.

45 Los monómeros se alimentaron como una mezcla: se alimentaron 147,8 g de mezcla de acrilato de n-butilo y estireno (peso 1:1) durante 200 minutos. Se alimentaron simultáneamente 16,2 g de disolución de peróxido de hidrógeno al 8% con las alimentaciones de monómero durante 205 min. La temperatura del reactor se mantuvo a 95 °C durante las alimentaciones y 15 minutos después para la pospolimerización. Después, la mezcla se enfrió a 60 °C y se añadieron al reactor 0,4 g de disolución de hidroperóxido de terc-butilo al 70%. La temperatura se mantuvo a 60 °C durante otros 60 min. Posteriormente, se enfrió a 40 °C y se añadieron 1,5 g de disolución de sal sódica de ácido etilendiaminotetraacético al 10% (EDTA-Na), seguido de ajuste de pH a 6,2 con disolución de hidróxido de sodio al 50% y enfriamiento a temperatura ambiente. La filtración se realizó usando una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida con un contenido sólido de 46,3%, tamaño de partícula 73 nm, viscosidad 64 mPas.

50

Ejemplo 2: preparación de la dispersión polimérica B

Se dispersaron con agitación 70,4 g de un almidón de patata degradado oxidativamente (Perfectamyl A 4692) en 266 g de agua desmineralizadora en un reactor de vidrio de 1 l con una camisa de enfriamiento/calentamiento en atmósfera de nitrógeno. El almidón se disolvió calentando la mezcla a 95 °C durante 60 minutos. Después de la disolución del almidón, el pH se ajustó a 2 con ácido sulfúrico. Después de 5 minutos de mezcla, se añadieron al reactor 2,17 g de disolución acuosa al 1,0% de sulfato ferroso (II) heptahidrato. Después de 5 minutos, se añadieron 3,47 g de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 120 minutos, la degradación del almidón se completó. Se iniciaron las alimentaciones químicas.

Los monómeros se alimentaron como una mezcla: se alimentaron 210,8 g de mezcla de acrilato de n-butilo y estireno (peso 1:1) durante 200 minutos. Se alimentaron 41,0 g de disolución de peróxido de hidrógeno al 4,5% simultáneamente con las alimentaciones de monómero durante 205 min. La temperatura del reactor se mantuvo a 95 °C durante las alimentaciones y 15 minutos después para la pospolimerización. Después, la mezcla se enfrió a 60 °C y se añadieron 0,57 g de disolución de hidroperóxido de terc-butilo al 70% en el reactor. La temperatura se mantuvo a 60 °C durante otros 60 min. Posteriormente, se enfrió a 40 °C y se añadieron 2,2 g de disolución de sal sódica de ácido etilendiaminotetraacético al 10% (EDTA-Na), seguido de ajuste de pH a 6,2 con disolución de hidróxido de sodio al 50% y enfriamiento a temperatura ambiente. La filtración se realizó usando una tela filtrante de 100 µm. Se obtuvo una dispersión finamente dividida con un contenido sólido de 46,1%, tamaño de partícula 74 nm, viscosidad 53 mPas.

Ejemplo 3: preparación del color de recubrimiento y experimentos de recubrimiento

El siguiente procedimiento se usa para reducir el color del recubrimiento en el color de recubrimiento se mezclan 1: 100 partes de carbonato de calcio molido (GCC), 75%, tamaño de partícula <2 µm y 4,5 partes de látex de estireno-butadieno. Se añaden 7 partes de almidón nativo cocido, con un contenido de sólidos del 28% en peso a la mezcla de GCC y látex. Se añade agua para obtener un color de recubrimiento con un contenido de sólidos objetivo de 60% en peso. El pH del color del recubrimiento se ajusta a pH 9,2 usando hidróxido de sodio al 10%. El tamaño del lote de color de recubrimiento es de 500 g de pigmento seco. La viscosidad de bajo cizallamiento se mide a partir del color de recubrimiento preparado con el viscosímetro Brookfield, tipo DV-II con velocidad de 100 rpm usando el eje 3. La viscosidad de alto cizallamiento se mide usando el viscosímetro racional Hercules Hi-Shear DV-10. La retención de agua estática se mide con el dispositivo de retención de agua gravimétrico Åbo Akademi.

Los colores de recubrimiento 2 y 3 se preparan de la misma manera que el color de recubrimiento 1, excepto que 4,5 partes de látex de estireno butadieno se reemplazan en los colores de recubrimiento 2 y 3 con 4,5 partes de dispersiones poliméricas de los ejemplos 1 y 2, como se indica en la tabla 1.

Las composiciones de color de recubrimiento se dan en la tabla 1 y los resultados de medición obtenidos en la tabla 2.

Tabla 1: Composiciones de color de recubrimiento usadas en el ejemplo 1.

	Color de recubrimiento 1	Color de recubrimiento 2	Color de recubrimiento 3
CCG	100	100	100
Látex de estireno butadieno	4,5		
Dispersión polimérica A		4,5	
Dispersión polimérica B			4,5
Almidón nativo	7	7	7

Tabla 2 Resultados de medición para colores de recubrimiento estudiados en el ejemplo 1.

Propiedad	Color de recubrimiento 1	Color de recubrimiento 2	Color de recubrimiento 3
pH	9,2	9,2	9,2
Contenido de sólidos [% en peso]	60	60	60
Temperatura [°C]	23,1	23,1	23,5
Viscosidad de bajo cizallamiento [mPas]	304	341	325
Viscosidad de alto cizallamiento [mPas]	37	38	37
Retención de agua [g/m ³]	68	46	48

De la tabla 2 se puede ver que cuando el látex de estireno-butadieno se reemplaza usando dispersiones poliméricas según la presente invención, la retención de agua estática del color del recubrimiento ha mejorado sin aumentar la viscosidad de alto cizallamiento del color del recubrimiento.

- 5 Incluso si la invención se describió con referencia a lo que actualmente parecen ser las realizaciones más prácticas y preferidas, se aprecia que la invención no se limitará a las realizaciones descritas anteriormente, sino que la invención está destinada a cubrir también diferentes modificaciones y soluciones técnicas equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión polimérica acuosa como un modificador de retención en un color de recubrimiento para mejorar la retención de agua del color de recubrimiento, teniendo la dispersión polimérica acuosa una viscosidad de ≤ 150 mPas, medida al 40% de contenido de sólidos a 25 °C, utilizando viscosímetro Brookfield LVDV con eje 18, y comprendiendo partículas poliméricas que tienen un tamaño de partícula D50 inferior a 85 nm, medido usando Zetasizer Nano ZS, Malvern,
- 5
- pudiéndose obtener la dispersión polimérica mediante copolimerización en emulsión de radicales libres de al menos monómero (a) y monómero (b), donde
- el monómero (a) es al menos un estireno opcionalmente sustituido, y
- 10 - el monómero (b) es al menos un (met)acrilato de alquilo C₁-C₄,
- en una mezcla de reacción que comprende almidón degradado que tiene un peso molecular promedio Mn <1000 g/mol, determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la dispersión polimérica acuosa tiene una viscosidad en el intervalo de 1-150 mPas, preferiblemente 5-100 mPas, más preferiblemente 5-70 mPas, incluso más preferiblemente 5-49 mPas, medido al 40% en peso de contenido de sólidos.
- 15
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el almidón degradado tiene un peso molecular promedio Mn <800 g/mol, preferiblemente <500 g/mol.
4. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el almidón degradado tiene un peso molecular promedio Mn en el intervalo de 100-990 g/mol, preferiblemente 100-790 g/mol, más preferiblemente 100-490 g/mol, incluso más preferiblemente 100-400 g/mol.
- 20
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4, caracterizado por que el almidón degradado no es iónico o tiene una carga neta aniónica.
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1- 5, caracterizado por que el almidón degradado es almidón aniónico degradado de patata o almidón de tapioca.
- 25
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, caracterizado por que la cantidad de almidón degradado en la mezcla de reacción al comienzo de la polimerización está en el intervalo de 5-60% en peso, preferiblemente 10-45% en peso, más preferiblemente 11-35% en peso, calculado a partir del contenido de la mezcla de reacción al comienzo de la polimerización.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, caracterizado por que la mezcla de reacción comprende también al menos un monómero (c), que es etilénicamente insaturado y diferente de los monómeros (a) y (b), en donde el monómero (c) se selecciona de un grupo que consiste en acrilato de etilhexilo; acrilato de estearilo; metacrilato de estearilo; ésteres de ácido acrílico y metacrílico con alcoholes que tienen más de cuatro átomos de carbono; acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acrilamida; acetato de vinilo; y comonómeros aniónicos que consisten en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido estirenosulfónico.
- 30
9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-8, caracterizado por que la cantidad total de monómeros en la mezcla de reacción es 10-92% en peso, preferiblemente 20-90% en peso, más preferiblemente 35-88% en peso, calculado a partir del contenido total de sólidos secos de la mezcla de reacción.
- 35
10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-9, caracterizado por que la cantidad de monómero (a) es 0,1-75% en peso, preferiblemente 5-60% en peso, más preferiblemente 10-55% en peso, calculado a partir del contenido total de sólidos secos de los monómeros (a), (b) y (c) opcional.
- 40
11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-10, caracterizado por que la cantidad de monómero (b) es 25-99,9% en peso, preferiblemente 30-95% en peso, más preferiblemente 35-90% en peso, calculado a partir del contenido total de sólidos secos de los monómeros (a), (b) y (c) opcional.
- 45
12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-11, caracterizado por que el monómero (a) se selecciona del grupo que comprende estireno, estirenos sustituidos, tales como α -metilestireno o viniltolueno, y cualquier mezcla de los mismos, y/o el monómero (b) se selecciona de butil (met)acrilatos.
13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-12, caracterizado por que la dispersión polimérica comprende partículas poliméricas que tienen un tamaño de partícula D50 en el intervalo de 45-85 nm, preferiblemente 45-80 nm, más preferiblemente 45-75 nm.

14. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el color del recubrimiento comprende partículas minerales inorgánicas seleccionadas de carbonato de calcio, caolín, caolín calcinado, talco, dióxido de titanio, yeso, tiza, blanco satinado, sulfato de bario, silicato de aluminio y sodio, hidróxido de aluminio o cualquiera de sus mezclas.

5 15. Uso según la reivindicación 1 o 14, caracterizado por que la cantidad de dispersión polimérica en el color del recubrimiento está en el intervalo de 0,1-50 partes, preferiblemente 1-25 partes, más preferiblemente 1-20 partes.