

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 925**

51 Int. Cl.:

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 251/00 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2017 PCT/FI2017/050129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2017 WO17149200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2017 E 17713046 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3423502**

54 Título: **Composición polimérica, su uso y una composición de encolado superficial**

30 Prioridad:

01.03.2016 FI 20165162

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

22.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HIETANIEMI, MATTI;
KARPPI, ASKO y
CARCELLER, ROSA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 820 925 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

Composición polimérica, su uso y una composición de encolado superficial

La presente invención se refiere a una composición polimérica, su uso y una composición de encolado superficial según los preámbulos de las reivindicaciones independientes anexas.

5 La rentabilidad es un aspecto importante cuando se producen papeles o cartones de menor calidad. Las medidas típicas para obtener rentabilidad son, por ejemplo, la reducción del peso base del papel o cartón producido, el aumento del contenido de carga en la pasta papelera, así como el uso de materias primas de fibra económicas. Sin embargo, muchas de estas medidas pueden tener un impacto negativo en las propiedades del producto de papel o cartón obtenido, especialmente en las propiedades de resistencia del producto de papel o cartón.

10 La resistencia a la compresión y la resistencia al estallido son propiedades de resistencia importantes para el papel y el cartón, especialmente para los tipos de cartón, que se utilizan para el embalaje. La resistencia a la compresión a menudo se mide y se da como resistencia al ensayo de compresión de corta duración (SCT), que puede usarse para predecir la resistencia a la compresión del producto final, p. ej., caja de cartón. La resistencia al estallido indica la resistencia del papel o cartón a la rotura, y se define como la presión hidrostática necesaria para reventar una muestra cuando la presión se aplica uniformemente a lo largo del costado de la muestra. Tanto la resistencia a la compresión como la resistencia al estallido se ven afectadas negativamente cuando se incrementa la cantidad de cargas minerales inorgánicas y/o fibras recicladas en la pasta papelera.

15 Se pueden mejorar varias propiedades del papel o cartón mediante el encolado superficial. Por ejemplo, el encolado superficial se puede utilizar para aumentar la hidrofobicidad de la superficie del papel/cartón o para mejorar las propiedades de resistencia del papel/cartón.

20 En el encolado superficial convencional, la disolución de encolado se aplica sobre la superficie de la banda de fibras formada, al menos parcialmente seca. Normalmente, las disoluciones de encolado superficial comprenden principalmente almidón, pero también pueden comprender polímeros sintéticos. La cantidad de polímero sintético en la disolución de encolado superficial se ha visto limitada por el aumento de la viscosidad de la disolución de encolado. Si la viscosidad de la disolución de encolado superficial se vuelve demasiado alta, no se puede aplicar sobre la superficie del papel o cartón con los aplicadores de encolado actuales. Los polímeros sintéticos también son a menudo costosos, lo que hace que su uso en productos de papel/cartón de baja calidad sea antieconómico.

25 El documento de patente JP H11 241294 se refiere a un agente reforzante del papel. El polímero soluble en agua se obtiene polimerizando un monómero de vinilo iónico y (met)acrilamida, en una disolución acuosa de almidón cationizado de baja viscosidad modificado con enzima.

30 El documento de patente US 2006/0260774 describe una composición para encolado y refuerzo de superficies de papel, en donde la composición es una mezcla acuosa de un aglutinante formador de película, tal como almidón y un polímero aniónico y un polímero catiónico.

35 El documento de patente US 6.034.181 describe una composición utilizada en la fabricación de papel y cartón. La composición comprende un encolado superficial carboxilado que contiene al menos 40% en moles de grupos hidrófobos, tales como copolímeros de estireno/ácido (met)acrílico o copolímeros de estireno/ácido maleico (anhídrido o sal), y una acrilamida hidrófila.

40 En consecuencia, existe una necesidad y búsqueda constante de composiciones que sean adecuadas para su uso en el encolado superficial y que puedan usarse para aumentar las propiedades de resistencia del papel o cartón. Especialmente, existe una necesidad continua de nuevas alternativas al encolado superficial que sean rentables para mejorar las propiedades de resistencia del papel o cartón.

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

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica soluble en agua, que sea eficaz para aumentar las propiedades de resistencia en seco del papel, cartón o similares, cuando se aplica sobre su superficie.

45 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de encolado superficial que sea fácil de aplicar y proporcione propiedades de resistencia en seco del papel, cartón o similares, cuando se aplica sobre su superficie.

Estos objetos se logran con la invención que tiene las características que se presentan más adelante en las partes de caracterización de las reivindicaciones independientes.

50 Algunas realizaciones preferidas de la invención se presentan en las reivindicaciones dependientes. Las características enumeradas en las reivindicaciones dependientes se pueden combinar libremente entre sí a menos que se indique explícitamente lo contrario.

La composición típica de polímero soluble en agua de acuerdo con la presente invención se define en la reivindicación 1. Se obtiene polimerizando en un medio de polimerización acuoso, que comprende almidón degradado, al menos los

siguientes monómeros

- acrilamida y/o metacrilamida, y
- > 2% en moles de al menos uno o varios ácidos mono o dicarboxílicos insaturados o sales de los mismos,
- teniendo la composición polimérica una carga neta aniónica en el intervalo de -0,5 a -2,5 meq/g, a pH 7 y un contenido de sólidos secos de > 5% en peso.

El uso típico de una composición polimérica de acuerdo con la presente invención es para el encolado superficial de papel, cartón o similares.

La composición de encolado superficial típica de acuerdo con la presente invención para su aplicación sobre una superficie de papel, cartón o similar comprende

- 0,5-10% en peso, preferiblemente 0,5-5% en peso, más preferiblemente 0,7-3% en peso, de la composición polimérica según la presente invención, y
- almidón,
- teniendo la composición de encolado superficial un contenido de sólidos de 0,5-25% en peso.

Las realizaciones mencionadas en este texto se refieren, cuando sea aplicable, a todos los aspectos de la invención, es decir, tanto la composición del polímero, su uso como la composición del tamaño de la superficie, incluso si esto no siempre se menciona por separado.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que polimerizando acrilamida y/o metacrilamida con ácido o ácidos mono o dicarboxílicos insaturados en un medio que comprende almidón degradado, es posible obtener una composición polimérica que proporciona varias ventajas cuando se usa en el encolado superficial de papel, cartón o similar. La composición polimérica, que se obtiene mediante la presente invención, muestra una carga neta aniónica a pH 7 y es eficaz para aumentar las propiedades de resistencia en seco, tales como la resistencia SCT y la resistencia al estallido, cuando se aplica sobre la superficie del papel, cartón o similares. Se supone que, sin desear ceñirse a una teoría, la polimerización de dichos monómeros en presencia de almidón crea una red polimérica interpenetrante tridimensional, donde el copolímero de acrilamida formado se entrelaza con el almidón, pero no se enlaza necesariamente de forma covalente con el mismo. La estructura tridimensional de la composición polimérica, así como los grupos cargados mejoran la interacción con los otros componentes, tales como fibras y/o cargas, que existen en la superficie de la banda de papel o cartón. La interacción mejorada de la composición polimérica hace posible obtener la misma mejora en las propiedades de resistencia usando cantidades más pequeñas de composición de encolado superficial o aumentar las propiedades de resistencia usando la misma cantidad de composición de encolado superficial que antes.

La composición polimérica de acuerdo con la presente invención es soluble en agua. Los monómeros que se utilizan para la polimerización de la composición polimérica también son solubles en agua. La expresión "soluble en agua" significa, en el contexto de la presente solicitud, que la composición polimérica es completamente miscible con agua. Cuando se mezcla con un exceso de agua, la composición polimérica preferiblemente se disuelve completamente y la disolución polimérica obtenida preferiblemente está esencialmente libre de partículas o gránulos poliméricos discretos. El exceso de agua significa que la disolución de polímero obtenida no es una disolución saturada. Para determinar la solubilidad en agua se puede utilizar el siguiente método: se mezcla 0,5% en peso de la composición de polímero seco con 1.500 ml de agua desionizada y se mezcla con un agitador magnético durante 60 min. Se añade NaCl a la disolución de muestra, para obtener una concentración de sal del 5% en peso, y se mezcla durante 5 minutos más. Las partículas insolubles se miden utilizando un tamiz de acero inoxidable con una apertura de 500 micrómetros. El tamiz se llena con 1.500 ml de la muestra acuosa y se deja escurrir. El tamiz se lava con 1.000 ml de agua fría. El tiempo total de drenaje no supera los 5 minutos. Los geles y/o partículas que quedan en el tamiz se cuentan visualmente. En una realización preferible, la composición de polímero soluble en agua significa que existen como máximo 500 partículas insolubles/1.500 ml, más preferiblemente como máximo 50 partículas insolubles/1.500 ml.

En esta solicitud, los valores de viscosidad para composiciones poliméricas en forma de disolución o para composiciones poliméricas disueltas se miden utilizando un viscosímetro Brookfield DV1, provisto de un pequeño adaptador de muestra, a 25°C. El husillo SC4-18 se usa para una disolución que tiene una viscosidad de 1.000 mPas o menos, y el husillo SC4-31 se usa para una disolución que tiene una viscosidad de más de 1.000 mPas. La velocidad de rotación máxima se utiliza en la determinación para obtener el valor de par máximo en cada determinación.

Según la presente invención, la composición polimérica tiene una carga neta aniónica en el intervalo de -0,5 a -2,5 meq/g, preferiblemente de -0,7 a -2,0 meq/g, más preferiblemente de -0,9 a -1,6 meq/g, a pH 7, calculada en su forma seca. Esto significa que cuando la composición polimérica está en forma de disolución acuosa y el pH de la disolución se ajusta a un pH 7,0, la composición polimérica tiene una carga neta aniónica. La carga neta se calcula como la suma de las cargas de los grupos catiónico y aniónico, que están presentes en la composición polimérica. En el caso de una composición polimérica seca, la composición polimérica se disuelve primero en agua y el pH se ajusta al nivel definido. La densidad de carga se mide utilizando el detector de cargas de partículas Mutek PCD-03, titulador PCD-T3. Se ha

5 encontrado que la densidad de carga definida de la composición polimérica proporciona una mejora general en la resistencia en seco del producto final de papel o cartón, especialmente en la resistencia SCT y la resistencia al estallido. La densidad de carga seleccionada también aumenta la rigidez a la flexión del producto final, así como el efecto de encolado obtenido. Se ha observado que, si la densidad de carga es demasiado baja o demasiado alta, las propiedades no mejoran de la manera deseada.

10 El valor de pH de la composición polimérica obtenida en forma de disolución puede estar típicamente en el intervalo de 3,0-8,0, preferiblemente en el intervalo de 3,5-6,0. En el caso del polímero seco, el pH se determina disolviendo la composición de polímero en agua a una concentración de sólidos del 1% en peso. El intervalo de pH de la composición polimérica se optimiza para evitar la degradación del almidón a valores de pH bajos y garantizar la naturaleza aniónica necesaria de la composición polimérica. Si es necesario, el pH de la composición polimérica se puede ajustar al nivel deseado mediante la adición de una base fuerte, como NaOH. El ajuste puede realizarse durante o después de la polimerización.

La composición de polímero se puede obtener mediante polimerización en disolución o polimerización en gel.

15 La viscosidad de la composición polimérica disuelta, obtenida mediante polimerización en disolución o polimerización en gel, es comparable a su peso molecular medio. Para obtener el efecto de resistencia deseado en el producto de papel o cartón encolado en la superficie, la composición polimérica tiene preferiblemente un peso molecular dentro de ciertos límites, que pueden definirse por la viscosidad de la composición polimérica disuelta.

20 Según una realización preferida, la composición polimérica, preparada mediante polimerización en solución, tiene una viscosidad en el intervalo de 50-1.500 mPas, preferiblemente de 60-400 mPas, más preferiblemente de 80-250 mPas, medida cuando se disuelve en agua a una concentración de sólidos del 10% en peso, a 25°C, pH 4, usando un viscosímetro Brookfield DV1 como se ha descrito anteriormente.

25 Según otra realización preferida, la composición polimérica, preparada mediante polimerización en gel, tiene una viscosidad de al menos 3,5 mPas, preferiblemente en el intervalo de 4,0-9,0 mPas, preferiblemente de 4,5-8,0 mPas, medida cuando se disuelve en agua a una concentración de sólidos del 0,5% en peso, con adición de 5% en peso de NaCl, a temperatura ambiente, pH 6,06, usando un viscosímetro Brookfield DV1 como se ha descrito anteriormente. Si la viscosidad es demasiado baja, es decir, el peso molecular medio es bajo, la composición polimérica es difícil o imposible de fabricar mediante polimerización en gel debido a, p. ej., la pegajosidad de la composición polimérica obtenida.

30 La composición polimérica se obtiene por polimerización de monómeros seleccionados en un medio de polimerización acuoso, que comprende almidón degradado. En principio, cualquier almidón degradado es adecuado para su uso en la presente invención, y el almidón usado puede degradarse mediante cualquier método adecuado o sus combinaciones, que se conocen en la técnica. Por ejemplo, el almidón degradado se puede obtener sometiendo el almidón a degradación química, térmica o enzimática, prefiriéndose la degradación química. La degradación química abarca tanto la degradación ácida como la oxidativa, prefiriéndose la degradación oxidativa. Como agentes oxidantes pueden utilizarse hipoclorito, peroxodisulfato, peróxido de hidrógeno o sus mezclas.

35 El almidón puede ser almidón catiónico, no iónico o aniónico. Por ejemplo, el almidón puede ser almidón aniónico oxidado o almidón catiónico o no iónico degradado químicamente. Según una realización preferida de la invención, el almidón degradado es almidón catiónico degradado, almidón nativo degradado o almidón no iónico degradado, tal como la dextrina. El almidón no iónico degradado, tal como la dextrina, proporciona la ventaja de la alta solubilidad en agua de la composición polimérica. El uso de almidón catiónico mejora el efecto de resistencia que se puede obtener con la composición polimérica, especialmente cuando la composición polimérica se obtiene mediante polimerización en disolución. El almidón catiónico degradado proporciona cargas catiónicas a la composición polimérica, y aumenta la interacción con los grupos aniónicos.

40 Normalmente, el almidón, que se puede usar en el medio de polimerización, puede ser cualquier almidón, adecuado para su uso en la fabricación de papel, tal como almidón de patata, patata cérea, arroz, maíz, maíz céreo, trigo, cebada o tapioca. Preferiblemente, el almidón degradado es almidón de maíz ceroso, tapioca, patata o patata cerosa, prefiriéndose el almidón degradado de tapioca, patata y patata cerosa. Generalmente se prefiere el almidón rico en amilopectina. El contenido de amilopectina del almidón puede estar en el intervalo de 65-100%, preferiblemente de 75-100%, más preferiblemente de 80-85%. El alto contenido de amilopectina aumenta el efecto de resistencia obtenido en el producto final de papel o cartón con encolado superficial.

45 Según una realización especialmente preferida, el almidón degradado es almidón catiónico degradado, más preferentemente almidón catiónico oxidado. Cuando el medio de polimerización comprende almidón catiónico degradado, la composición polimérica obtenida puede considerarse como una composición polimérica anfótera, ya que tiene cargas tanto aniónicas como catiónicas, originándose la primera de los monómeros ácidos y la última del almidón catiónico.

50 Según una realización preferida de la presente invención, el medio de polimerización comprende almidón catiónico degradado, que tiene un grado de sustitución DS en el intervalo de 0,015-0,2, preferentemente de 0,02-0,1, más preferentemente de 0,03-0,08. El grado de sustitución define cuántos grupos sustituidos están presentes en el almidón

catiónico, calculado por una unidad de anhidroglucosa de almidón. Controlando cuidadosamente el grado de sustitución del almidón catiónico usado, es posible mantener la viscosidad de la composición polimérica obtenida en un nivel aceptable.

- 5 El almidón catiónico degradado puede tener una densidad de carga de aproximadamente 0,05-0,3 meq/g de almidón catiónico puro. La densidad de carga del almidón catiónico se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad de carga} = (\text{N-\%} * 10)/14$$

donde N-% es el valor de nitrógeno en %, determinado mediante el método de Kjeldahl y 14 es el peso molecular del nitrógeno.

- 10 Según una realización de la invención, la composición polimérica puede tener una densidad de carga catiónica de 0,02-0,3 meq/g, preferiblemente de 0,03-0,15 meq/g, más preferiblemente de 0,04-0,1 meq/g, a pH 2,7, calculada en su forma seca. Las densidades de carga se determinan utilizando el detector de cargas de partículas Mutek PDC-03, titulador PCD-T3 y el uso de PES-Na 0,001 M como polímero titulador. La composición polimérica puede contener grupos cargados catiónicamente menos del 20%, preferiblemente menos del 15%, más preferiblemente menos del 10%, incluso menos del 5% y más del 1%, calculado a partir del número total de grupos cargados en la composición polimérica. La densidad de carga catiónica se ajusta cuidadosamente para obtener una buena interacción con los grupos aniónicos y evitar simultáneamente la gelificación no deseada de la composición. Si la composición polimérica comprende demasiados grupos cargados catiónicamente, puede dar lugar fácilmente a una gelificación no deseada y un rendimiento reducido de la composición polimérica. La densidad de carga catiónica cuidadosamente seleccionada es especialmente ventajosa cuando la composición polimérica se obtiene mediante polimerización en disolución.

- 20 La disolución de almidón degradado tiene una viscosidad en el intervalo de 3 a 100 mPas, preferiblemente de 3 a 70 mPas, más preferiblemente de 4 a 50 mPas, medida a una concentración de sólidos del 10% en peso, a 60 °C, viscosímetro Brookfield DV1, provisto de un accesorio Small Sample Adapter (SSA) con husillo SC4-18. Se utiliza la máxima velocidad de rotación posible del husillo. Antes de medir la viscosidad, la disolución de almidón se cuece al menos durante 60 min a 97-99 °C.

- 25 El medio de polimerización acuoso en la presente invención comprende agua y almidón degradado, como se describió anteriormente. El almidón degradado se disuelve en agua por cocción, como es convencional en la técnica, antes de la adición de los monómeros y el comienzo de la polimerización. Según una realización preferida, el medio de polimerización comprende, antes de la adición de los monómeros, 1-30% en peso, preferiblemente 2-20% en peso, más preferiblemente 3-15% en peso, de almidón degradado, calculado en su forma seca. El contenido de almidón proporciona un proceso eficaz, además de minimizar el riesgo de gelificación no deseada de la composición polimérica durante la polimerización.

- 35 Los monómeros, que se polimerizan en el medio de polimerización acuoso, comprenden acrilamida y/o metacrilamida, y al menos 2% en moles de al menos un ácido mono o dicarboxílico insaturado o una sal del mismo. Según una realización de la invención, la cantidad de al menos un ácido mono o dicarboxílico o una sal del mismo puede ser del 3-30% en moles, preferiblemente del 6-19% en moles, más preferiblemente del 8-16% en moles, calculado a partir de contenido total de monómeros. La mezcla de reacción, es decir, los monómeros en el medio de polimerización, está libre de ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos.

- 40 Los ácidos mono y dicarboxílicos adecuados para su uso en la presente invención están preferiblemente libres de grupos aromáticos y otras estructuras cíclicas. Según una realización de la invención, el al menos un monómero que comprende ácido mono o dicarboxílico insaturado o una sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico, ácido tíglico y cualquiera de sus sales. Preferiblemente, la composición polimérica se obtiene polimerizando metilacrilamida y/o acrilamida y ácido mono o dicarboxílico insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico y cualquiera de sus sales.

- 45 La mezcla de reacción, es decir, la mezcla de monómeros y el medio de polimerización, está preferiblemente libre de monómeros hidrófobos. La mezcla de reacción también está preferiblemente libre de monómeros vinilaromáticos, tales como estireno y sus derivados.

La mezcla de reacción, es decir, la mezcla de monómeros y el medio de polimerización, está preferiblemente libre de monómeros sintéticos catiónicos.

- 50 La polimerización de los monómeros en el medio de polimerización acuoso se realiza en presencia de uno o más iniciadores. Puede usarse cualquier iniciador capaz de iniciar la polimerización por radicales libres en las condiciones de polimerización utilizadas. Ejemplos de iniciadores adecuados son iniciadores de persulfato, tales como persulfato de potasio y persulfato de amonio, e iniciadores térmicos, tales como V-50 (dihidrocloreuro de 2,2'-azobis(2-metilpropanimidamida)). Los iniciadores se pueden añadir al medio de polimerización al comienzo de la reacción de polimerización. La cantidad total de iniciador(es) usado(s) es preferiblemente como máximo del 0,9% en peso, preferiblemente como máximo del 0,85% en peso, más preferiblemente como máximo del 0,8% en peso, basado en

la cantidad de monómeros. Es ventajoso utilizar cantidades tan bajas de iniciador como sea posible para minimizar la aparición de reacciones de polimerización entre los monómeros y el almidón degradado.

Según una realización de la invención, la composición polimérica se obtiene mediante polimerización en disolución. Los monómeros seleccionados se añaden al medio de polimerización acuoso, que comprende almidón degradado, y la mezcla de reacción formada se polimeriza en presencia de iniciador(es) usando polimerización por radicales libres. Los monómeros usados se disuelven en el medio de polimerización acuoso y la reacción de polimerización da como resultado un polímero que también es soluble en el medio de polimerización acuoso. No se produce formación de fases (polímero/medio) ni separación de fases (polímero/medio). La temperatura durante la polimerización puede ser de 60 a 100 °C, preferiblemente de 70-90 °C. El pH de la composición polimérica durante la polimerización suele ser ácido, por ejemplo, el pH es de 2,5 a 7.

La composición polimérica obtenida por polimerización en disolución puede tener un contenido de sólidos secos del 10-30% en peso, preferiblemente del 15-25% en peso. En la composición polimérica obtenida mediante polimerización en disolución, la cantidad de almidón degradado puede estar en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 4 a 35% en peso, más preferiblemente de 10 a 25% en peso, calculado en su forma seca y calculado a partir de los sólidos secos totales de la composición, que por tanto incluye tanto almidón como monómeros. La composición de polímero obtenida por polimerización en disolución puede comprender 50-95% en peso, preferiblemente 60-90% en peso, más preferiblemente 70-85% en peso, de monómeros polimerizados, calculados en su forma seca y calculados a partir de sólidos secos totales de la composición, incluyendo así almidón y monómeros.

Según otra realización de la invención, la composición polimérica está en forma de partículas secas. La composición polimérica seca es fácil de almacenar y transportar, y proporciona una excelente estabilidad al almacenamiento y una larga vida útil. La composición polimérica en forma de partículas secas se puede obtener mediante polimerización en gel de una mezcla de reacción que comprende los monómeros necesarios en un medio de polimerización que comprende almidón degradado. Los monómeros en la mezcla de reacción se polimerizan en presencia de iniciador(es) usando polimerización por radicales libres. El contenido de monómero en la mezcla de reacción al comienzo de la polimerización puede ser al menos del 20% en peso. El contenido de disolvente no acuoso en la mezcla de reacción es inferior al 10% en peso. La temperatura al comienzo de la polimerización puede ser inferior a 40 °C o inferior a 30 °C. A veces, la temperatura al comienzo de la polimerización puede ser incluso inferior a 5 °C. La temperatura durante la polimerización puede ser de 60 a 90 °C. El pH de la mezcla de reacción es normalmente ácido, por ejemplo, el pH es de 2,5 a 7. La polimerización por radicales libres de los monómeros en el medio de polimerización que comprende almidón produce un polímero tridimensional, que está en forma de gel o líquido muy viscoso. El contenido total de polímero, es decir, monómeros polimerizados y almidón, en la composición polimérica obtenida es de al menos 60% en peso, por ejemplo, de al menos 70% en peso.

Después de la polimerización en gel, la composición polimérica obtenida en forma de gel se fragmenta mecánicamente, tal como se tritura o se corta, así como se seca, con lo que se obtiene una composición polimérica particulada. Dependiendo del aparato de reacción usado, se puede triturar o cortar en el mismo aparato de reacción donde tiene lugar la polimerización. Por ejemplo, la polimerización puede realizarse en una primera zona de un mezclador de husillo y la trituración de la composición polimérica obtenida se realiza en una segunda zona de dicho mezclador de husillo. También es posible que el triturado, cortado u otro ajuste del tamaño de partícula se realice en un aparato de tratamiento, que está separado del aparato de reacción. Por ejemplo, la composición polimérica soluble en agua obtenida en forma de gel puede transferirse desde el segundo extremo de un aparato de reacción, que es una cinta transportadora, a través de un tamiz de orificios giratorios o similar, donde se tritura o se corta en pequeñas partículas.

Después de triturar o cortar, la composición polimérica triturada se seca, se muele hasta un tamaño de partícula deseado y se envasa para su almacenamiento y/o transporte. Según una realización, la composición polimérica se puede secar hasta un contenido de sólidos de al menos 85% en peso, preferiblemente de al menos 90% en peso, más preferiblemente de al menos 95% en peso.

Según una realización de la invención, la composición polimérica en forma de partículas secas comprende partículas o gránulos, que tienen un tamaño medio de partícula de < 2,5 mm, preferiblemente de < 2,0 mm, más preferiblemente de < 1,5 mm. Estas partículas se obtienen sometiendo la composición polimérica obtenida en forma de gel a fragmentación mecánica, tal como cortar, moler, triturar, picar o similares, como se ha descrito anteriormente. Cuando la composición de polímero se tritura en pequeñas partículas, es fácil de disolver cuando se usa en la fábrica de papel o cartón.

Además de los monómeros descritos anteriormente, la mezcla de reacción también puede comprender agente(s) de ramificación y/o reticulante(s), tales como metilénbisacrilamida, MBA. Sin embargo, los agentes de ramificación y/o reticulantes no son necesarios para obtener la composición polimérica deseada, ya que la red interpenetrante formada por monómeros y almidón proporciona la naturaleza tridimensional requerida para la composición polimérica.

La mezcla de reacción también puede comprender cualquier agente de transferencia de cadena adecuado, tal como alcoholes, mercaptanos, tioácidos, fosfitos, sulfitos, ácidos orgánicos o cualquiera de sus sales. La cantidad de agente(s) de transferencia de cadena se selecciona para obtener la viscosidad deseada.

Según una realización de la invención, la composición de encolado superficial comprende 0,5-10% en peso, preferiblemente 0,5-5% en peso, más preferiblemente 0,7-3% en peso, de la composición polimérica de acuerdo con la presente invención. Otros componentes principales de la composición de encolado superficial son el agua y el almidón de encolado superficial. La composición de encolado superficial, es decir, el encolado superficial se obtiene mezclando la composición polimérica con almidón de encolado superficial cocido. La cocción del almidón de encolado superficial se realiza utilizando métodos convencionales, que son conocidos como tales por un experto en la técnica. La composición polimérica tolera altas temperaturas y se puede añadir a la disolución de encolado superficial a una temperatura de 50-90°C, preferiblemente de 60-90°C, más preferiblemente de 70-90°C. El almidón de encolado superficial puede ser cualquier almidón degradado usado convencionalmente para encolado superficial, tal como almidón degradado enzimática, química y térmicamente, tal como almidón de maíz o trigo.

La composición de encolado superficial tiene típicamente un contenido de sólidos de 0,5-25% en peso, preferiblemente de 3-20% en peso, más preferiblemente de 5-12% en peso, calculado como sólidos secos.

Según una realización preferida de la invención, la composición polimérica soluble en agua de la invención se usa para el encolado superficial de cartón o papel, especialmente para el encolado superficial de cartones de calidad para embalaje. La composición de encolado superficial que comprende la composición de polímero puede usarse para el encolado superficial de revestimiento, acanalado, cartón para cajas plegables (FBB), cartón aglomerado blanco (WLC), cartón sólido blanqueado al sulfato (SBS) o cartón sólido sin blanquear al sulfato (SUS). Se ha observado que la composición polimérica mejora la resistencia SCT y la resistencia al estallido del cartón de calidad para embalaje cuando se aplica sobre la superficie del cartón. La resistencia mejorada del cartón para embalaje permite una reducción del peso base del cartón, al tiempo que mantiene la resistencia del embalaje final. De esta manera es posible hacer que los paquetes sean más livianos, lo que es tanto económico como ecológico, cuando las mercancías se transportan por todo el mundo. El tablero a encolar puede tener un gramaje de 60-500 g/m², preferiblemente en el intervalo de 70-250 g/m², más preferiblemente de 100-180 g/m².

La composición de encolado superficial según la presente invención es adecuada para papel o cartón, que puede basarse 100% en fibras primarias, 100% en fibras recicladas, o en cualquier posible mezcla entre fibras primarias y recicladas. Por ejemplo, las fibras de la pasta papelera pueden comprender al menos un 80% de fibras recicladas, preferiblemente al menos un 90% de fibras recicladas, a veces incluso un 100% de fibras recicladas. Las fibras recicladas pueden provenir de cartón ondulado viejo y/o tipos de papel mixtos. Preferiblemente, se utiliza una mezcla de cartón ondulado viejo y tipos de papel mixtos para las fibras recicladas.

La composición de encolado superficial de acuerdo con la presente invención es adecuada para papel o cartón, que se prepara a partir de pasta papelera, que comprende cargas inorgánicas. De acuerdo con una realización, el contenido de cenizas puede ser del 3-20% para cartón de caja plegable o del 10-20%, preferiblemente del 15-20% para revestimiento o acanalado. La norma ISO 1762, temperatura 525 °C se utiliza para las mediciones del contenido de cenizas.

Se ha observado que la composición de encolado superficial que comprende la composición de polímero según la presente invención no muestra un aumento de viscosidad elevado cuando la cantidad de composición polimérica aumenta en la composición de encolado superficial. En la práctica, esto significa que la composición de encolado superficial puede contener una mayor cantidad de composición polimérica. De esta manera, se necesita una cantidad menor de composición de encolado y la banda no se vuelve a humedecer con la disolución de encolado tan extensamente, lo que aumenta la resistencia en húmedo de la banda de fibras y reduce el riesgo de rotura de la banda. Cuando se minimiza el riesgo de roturas de la banda, se puede aumentar la velocidad de producción de la máquina de papel/cartón. También se necesita menos capacidad del secador después del encolado superficial, formando la capacidad del secador hoy en día el cuello de botella de la línea de producción. Alternativamente, se pueden aplicar mayores cantidades de composición polimérica sobre la superficie de la banda de fibras usando una cantidad de aplicación convencional para propiedades de resistencia incrementadas en el papel o cartón producido.

La viscosidad de la composición de encolado superficial tiene un impacto en la penetración de la composición de encolado en la hoja de papel. Los polímeros lineales convencionales de alto peso molecular aumentan la viscosidad de la composición de encolado superficial, por lo que se retarda la penetración del encolado, especialmente el almidón de encolado superficial, en la banda. Se cree que la baja viscosidad de la composición de encolado superficial, obtenible con la presente invención, puede producir un efecto adicional, a saber, que la penetración del encolado en la red de fibras no se retarda y el encolado penetra más profundamente en la banda de fibras. Una buena penetración es ventajosa para obtener una resistencia SCT mejorada y una resistencia a la tracción direccional Z o una resistencia de unión Scott mejorada. Por tanto, utilizando la presente composición de encolado superficial, que comprende la composición polimérica que tiene una banda polimérica interpenetrante tridimensional, es posible conseguir tanto una resistencia aumentada como una viscosidad del encolado lo suficientemente baja para permitir una penetración satisfactoria de la composición encolado superficial.

De acuerdo con una realización de la invención, la composición de encolado superficial, que comprende 2-5% en peso de la composición de polímero (calculada como sólidos secos), tiene una viscosidad de 3-50 mPas, preferiblemente de 4-35 mPas, más preferiblemente de 5-25 mPas, incluso más preferiblemente de 6-20 mPas, a veces incluso más preferiblemente de 7-15 mPas, medida a 60 °C usando un viscosímetro Brookfield DV1, provisto de un

accesorio Small Sample Adapter (SSA) con husillo SC4-18. Se utiliza la máxima velocidad de rotación posible del husillo.

5 Según una realización de la invención, la composición de encolado superficial, que comprende la composición de polímero, se aplica sobre la superficie de una banda de fibras en una cantidad de al menos 0,5 g/m²/ lado, preferiblemente de al menos 1,5 g/m²/ lado, más preferiblemente de 1,5-2,5 g/m²/ lado, más preferiblemente de 1,7-2,3 g/m²/lado. Estas cantidades de aplicación son especialmente preferidas para el encolado superficial de revestimientos y acanalado.

La composición polimérica se puede aplicar sobre la superficie del papel, cartón o similar en una cantidad de 0,03-0,5 g/m², preferiblemente de 0,04-0,3 g/m², más preferiblemente de 0,06-0,2 g/m², calculado como polímero activo.

10 La composición de encolado superficial también puede comprender componentes adicionales, tales como abrillantadores, biocidas, cloruro de polialuminio, alumbre y/o reticulantes, tales como glioxal. La composición de encolado superficial también puede comprender agentes de hidrofobización, tales como acrilatos, anhídrido alquilsuccínico (ASA), dímero de alquilceteno (AKD).

15 La composición de encolado superficial está preferiblemente libre de cargas minerales inorgánicas y/o pigmentos minerales inorgánicos.

Según otra realización, la composición polimérica según la presente invención también se puede usar para el encolado superficial de placas de yeso. En este caso, la composición de encolado superficial comprende típicamente solo agua y polímero, es decir, la composición de polímero está lista para su uso para el encolado superficial de la placa de yeso después de que se haya diluido a una concentración adecuada con agua.

20 Experimental

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

Los siguientes métodos se utilizan para caracterizar las composiciones poliméricas obtenidas en los siguientes ejemplos.

25 El contenido seco de una composición de polímero se determina colocando una muestra en un horno a 110 °C, durante 5 h.

Los valores de pH se determinan con un medidor de pH, Knick Portamess, de Van London-Phoenix Company, Texas, EE. UU.

30 La viscosidad de una composición de polímero en forma de disolución se determina usando un viscosímetro Brookfield DV1, provisto de un accesorio Small Sample Adapter, a 25 °C. El husillo SC4-18 se usa para una disolución que tiene una viscosidad de 1.000 mPas o menos, y el husillo SC4-31 se usa para una disolución que tiene una viscosidad de más de 1.000 mPas. La velocidad de rotación máxima se utiliza en la determinación para obtener el valor de par máximo en cada determinación.

35 La viscosidad de la disolución de almidón cocida se determina a una concentración del 10% a 60 °C. El almidón se cuece a una concentración del 10% a una temperatura de 97-99 °C durante 60 min. Se agrega agua evaporada a la disolución de almidón para obtener la concentración exacta, y luego se determina la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield DV1, provisto de un accesorio Small Sample Adapter, a 60 °C. Se utiliza el husillo SC4-18 y la velocidad máxima de rotación. Las características de los productos de almidón que se utilizan en los siguientes ejemplos de producción se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los productos de almidón que se utilizan para la producción de composiciones poliméricas.

Producto de almidón	Grado de sustitución catiónica	Densidad de carga a pH 2,7 [meq/g seco]	Viscosidad del almidón cocido al 10% a 60 °C [mPas]	pH del almidón cocido al 10% a 25 °C
Almidón 1	0,050	0,30	40,6	7,6
Almidón 2	0,043	0,26	4,5	5,1
Almidón 3	0,00	0,00	6,5	4,95

40 Las densidades de carga en los siguientes ejemplos se determinan utilizando el detector de carga de partículas Mutek PDC 03 pH (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania) provisto de la unidad de valoración Mutek PCD Titrator Three (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania), y utilizando, a) 0,001 M de PES-Na como polímero titulante para polímeros catiónicos netos, y b) poli-DADMAC 0,001 N como polímero titulante para polímeros aniónicos netos.

Ambos polímeros titulantes son suministrados por BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania.

Producción de composiciones poliméricas obtenidas por polimerización en disolución

Ejemplo 1: Producción de una composición polimérica que comprende un 20% en peso de almidón oxidado catiónico, "Producto 1"

5 El almidón usado en la polimerización es "Almidón 1", que es un almidón de patata cerosa oxidado catiónico. Las características del "Almidón 1" se dan en la Tabla 1.

La mezcla de monómeros se obtiene mezclando 62 g de agua desionizada, 275 g de acrilamida (50%), 20 g de ácido acrílico, 1,1 g de ácido fórmico (50%), 0,7 g de disolución acuosa de EDTA (39%) en un depósito de monómero. La mezcla de monómeros se purga con nitrógeno gaseoso durante 15 min.

10 Se disuelven 0,83 g de persulfato de amonio en 34 g de agua desionizada en un depósito de catalizador.

Se dosifican 540 g de agua desionizada en un reactor de polimerización, provisto de un agitador mecánico, un condensador y una camisa para calentar y enfriar. Se vierten 49 g de "Almidón 1" (82%) en agua con agitación. Se dosifica 1,0 g de ácido cítrico en el reactor de polimerización, siendo el pH de la mezcla 2,8. La mezcla resultante se calienta a 100 °C y se mezcla durante 30 min. Luego se reduce la temperatura a 80 °C.

15 La alimentación de la mezcla de monómeros del depósito de monómeros y la alimentación de la disolución de persulfato de amonio del depósito de catalizador se inician al mismo tiempo. La alimentación constante de la mezcla de monómeros se realiza en 60 minutos y la alimentación constante de la disolución de persulfato de amonio se realiza en 90 minutos. Durante la alimentación, la temperatura se mantiene a 80 °C con la ayuda de la camisa de calentamiento y enfriamiento. Cuando finaliza la alimentación de la disolución de persulfato de amonio, la mezcla de reacción se agita durante 30 min a 80 °C.

20 Se añaden 558 g de agua desionizada y la mezcla se enfría a 25°C. El pH de la disolución de composición polimérica obtenida es 3,0 y el pH se ajusta a 3,7 con hidróxido de sodio (20% en peso). El contenido seco de la disolución de composición polimérica es del 13,0% y la viscosidad es de 10.900 mPas, medidos como se ha definido anteriormente.

Ejemplo 2: Producción de una composición polimérica que comprende 20% en peso de almidón oxidado catiónico, "Producto 2"

25 En la polimerización se emplea el "Almidón 1", como en el Ejemplo 1.

Se disuelven 1,24 g de persulfato de amonio en 34 g de agua desionizada en un depósito de catalizador.

30 La mezcla de monómeros se obtiene mezclando 50 g de agua desionizada, 220 g de acrilamida (50%), 15,9 g de ácido acrílico, 0,9 g de ácido fórmico (50%), 0,7 g de disolución acuosa de EDTA (39%), y 0,068 g de ácido tioglicólico en un depósito de monómero. La mezcla de monómeros se purga con nitrógeno gaseoso durante 15 min.

Se dosifican 525 g de agua desionizada en un reactor de polimerización, provisto de un agitador mecánico, un condensador y una camisa para calentar y enfriar. Se vierten 41 g de "Almidón 1" (82%) en agua con agitación. Se dosifican 0,8 g de ácido cítrico en el reactor de polimerización. La mezcla resultante se calienta a 100 °C y se mezcla durante 30 min. Luego se reduce la temperatura a 80 °C.

35 La alimentación de la mezcla de monómeros del depósito de monómeros y la alimentación de la disolución de persulfato de amonio del depósito de catalizador se inician al mismo tiempo. La alimentación constante de la mezcla de monómeros se realiza en 60 min y la alimentación constante de la disolución de persulfato de amonio se realiza en 90 min. Durante la alimentación, la temperatura se mantiene a 80 °C con la ayuda de la camisa de calentamiento y enfriamiento. Cuando finaliza la alimentación de la disolución de persulfato de amonio, la mezcla de reacción se agita durante 30 min a 80 °C.

40 Se añaden 109 g de agua desionizada y la mezcla se enfría a 25°C. El pH de la disolución de composición polimérica obtenida es 2,9 y el pH se ajusta a 3,7 con hidróxido de sodio (20% en peso). El contenido seco de la composición polimérica es del 16,6% y la viscosidad es de 1.950 mPas, medidos como se ha definido anteriormente.

Ejemplo 3: Producción de una composición polimérica que comprende un 30% en peso de almidón oxidado catiónico, "Producto 3"

45 En la polimerización se emplea el "Almidón 1", como en los ejemplos 1 y 2.

Se disuelven 1,24 g de persulfato de amonio en 34 g de agua desionizada en un depósito de catalizador.

50 La mezcla de monómeros se obtiene mezclando 43 g de agua desionizada, 192 g de acrilamida (50%), 13,9 g de ácido acrílico, 0,8 g de ácido fórmico (50%), 0,7 g de disolución acuosa de EDTA (39%), y 0,068 g de ácido tioglicólico en un depósito de monómero. La mezcla de monómeros se purga con nitrógeno gaseoso durante 15 min.

Se dosifican 525 g de agua desionizada en un reactor de polimerización, provisto de un agitador mecánico, un condensador y una camisa para calentar y enfriar. Se vierten 60 g de "Almidón 1" (82%) en agua con agitación. Se dosifican 0,8 g de ácido cítrico en el reactor de polimerización. La mezcla resultante se calienta a 100 °C y se mezcla durante 30 min. Luego se reduce la temperatura a 80 °C.

5 La alimentación de la mezcla de monómeros del depósito de monómeros y la alimentación de la disolución de persulfato de amonio del depósito de catalizador se inician al mismo tiempo. La alimentación constante de la mezcla de monómeros se realiza en 60 min y la alimentación constante de la disolución de persulfato de amonio se realiza en 90 min. Durante la alimentación, la temperatura se mantiene a 80 °C con la ayuda de la camisa de calentamiento y enfriamiento. Cuando finaliza la alimentación de la disolución de persulfato de amonio, la mezcla de reacción se agita durante 30 min a 80 °C.

Se añaden 128 g de agua desionizada y la mezcla se enfría a 25°C. El pH de la disolución de composición polimérica obtenida es 2,7 y el pH se ajusta a 3,7 con hidróxido de sodio (20% en peso). El contenido seco de la composición polimérica es del 16,3% y la viscosidad es de 1.580 mPas, medidos como se ha definido anteriormente.

15 Ejemplo 4: Producción de una composición polimérica que comprende 20% en peso de almidón de patata oxidado catiónico, "Producto 4"

El almidón utilizado en la polimerización es el "Almidón 2", que es almidón de patata oxidado catiónico. Las características del "Almidón 2" se dan en la Tabla 1.

20 La mezcla de monómeros se obtiene mezclando 343 g de acrilamida (37,5%), 18,6 g de ácido acrílico, 0,0005 g de metilbisacrilamida, 0,33 g de ácido sulfúrico (93%), 0,72 g de disolución acuosa DTPA (40%) y 0,068 g de ácido tioglicólico en un depósito de monómero. La mezcla de monómeros se purga con nitrógeno gaseoso durante 15 min.

Se disuelven 1,24 g de persulfato de amonio en 34 g de agua desionizada en un depósito de catalizador.

25 Se dosifican 498 g de agua desionizada en un reactor de polimerización, provisto de un agitador mecánico, un condensador y una camisa para calentar y enfriar. Se vierten 46 g de "Almidón 2" (82%) en agua con agitación. Se dosifican 0,8 g de ácido cítrico en el reactor de polimerización. La mezcla resultante se calienta a 100 °C y se mezcla durante 30 min. Luego se reduce la temperatura a 80 °C.

30 La alimentación de la mezcla de monómeros del depósito de monómeros y la alimentación de la disolución de persulfato de amonio del depósito de catalizador se inician al mismo tiempo. La alimentación constante de la mezcla de monómeros se realiza en 60 min y la alimentación constante de la disolución de persulfato de amonio se realiza en 90 min. Durante la alimentación, la temperatura se mantiene a 80 °C con la ayuda de la camisa de calentamiento y enfriamiento. Cuando finaliza la alimentación de la disolución de persulfato de amonio, la mezcla de reacción se agita durante 30 min a 80 °C.

Se añaden 55 g de agua desionizada y la mezcla se enfría a 25°C. El pH de la disolución de composición polimérica obtenida es 2,8 y el pH se ajusta a 3,7 con hidróxido de sodio (20% en peso). El contenido seco de la composición polimérica es del 19,0% y la viscosidad es de 2.670 mPas, medidos como se ha descrito anteriormente.

35 Ejemplo 5: Producción de una composición polimérica que comprende 30% en peso de almidón de patata oxidado catiónico, "Producto 5"

En la polimerización se emplea el "Almidón 2", como en el Ejemplo 4.

Se disuelven 1,24 g de persulfato de amonio en 34 g de agua desionizada en un depósito de catalizador.

40 La mezcla de monómeros se obtiene mezclando 49 g de agua desionizada, 216 g de acrilamida (50%), 15,6 g de ácido acrílico, 0,9 g de ácido fórmico (50%), 0,7 g de disolución acuosa de EDTA (39%) en un depósito de monómero. La mezcla de monómeros se purga con nitrógeno gaseoso durante 15 min.

45 Se dosifican 525 g de agua desionizada en un reactor de polimerización, provisto de un agitador mecánico, un condensador y una camisa para calentar y enfriar. Se vierten 64 g de "Almidón 2" (82%) en agua con agitación. Se dosifican 0,8 g de ácido cítrico en el reactor de polimerización. La mezcla resultante se calienta a 100 °C y se mezcla durante 30 min. Luego se reduce la temperatura a 80 °C.

50 La alimentación de la mezcla de monómeros del depósito de monómeros y la alimentación de la disolución de persulfato de amonio del depósito de catalizador se inician al mismo tiempo. La alimentación constante de la mezcla de monómeros se realiza en 60 min y la alimentación constante de la disolución de persulfato de amonio se realiza en 90 min. Durante la alimentación, la temperatura se mantiene a 80 °C con la ayuda de la camisa de calentamiento y enfriamiento. Cuando finaliza la alimentación de la disolución de persulfato de amonio, la mezcla de reacción se agita durante 30 min a 80 °C.

Se añaden 91 g de agua desionizada y la mezcla se enfría a 25 °C. El pH de la disolución de composición polimérica obtenida es 2,8 y el pH se ajusta a 3,7 con hidróxido de sodio (20% en peso). El contenido seco de la composición

polimérica es del 18,6% y la viscosidad es de 3.730 mPas, medidos como se ha descrito anteriormente.

Propiedades de las composiciones poliméricas de los ejemplos 1-5

En la Tabla 2 se presenta un resumen de las propiedades de las composiciones poliméricas obtenidas de los ejemplos 1 a 5.

- 5 Tabla 2. Propiedades de las composiciones poliméricas de los ejemplos 1-5, obtenidas por polimerización en disolución.

Propiedad	Producto				
	Producto 1	Producto 2	Producto 3	Producto 4	Producto 5
Almidón seco de sólidos secos de la composición, %	20	20	30	20	30
Sólidos secos de la composición, %	13,0	16,6	16,3	19,0	18,6
pH	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Viscosidad a 25 °C, mPas	10.900	1.950	1.580	2.670	3.730
Viscosidad al 10% de sólidos secos a 25 °C, mPas	1.300	171	159	116	175
Densidad de carga a pH 2,7, meq/g de sólidos secos	0,056	0,057	0,084	0,050	0,078
Densidad de carga a pH 7,0, meq/g de sólidos secos	-1,31	-1,29	-1,09	-1,34	-1,16

Producción de composiciones poliméricas obtenidas por polimerización en gel

Ejemplo 6: Procedimiento general para la producción de composiciones poliméricas

- 10 El almidón se disuelve en agua calentándolo hasta casi el punto de ebullición durante 30 minutos, y luego se enfría hasta la temperatura ambiente.

Se carga un reactor de polimerización con el almidón cocido disuelto en agua. La polimerización de acrilamida y ácido acrílico se realiza en la disolución acuosa de almidón añadiendo disolución acuosa de acrilamida (50%) y ácido acrílico en una relación en moles dada para cada composición en la Tabla 3.

- 15 El pH inicial de la disolución acuosa de almidón que comprende los monómeros es de aproximadamente 2-4. Para la reacción de polimerización, el pH de la mezcla de monómeros se ajusta a pH neutro, aproximadamente a un pH de 6, añadiendo NaOH (50% en peso). Se añaden otros productos químicos, tales como agentes de transferencia de cadena, agentes quelantes, e iniciadores térmicos a la disolución acuosa de almidón que comprende los monómeros.
- 20 Luego, la disolución se desgasifica a baja temperatura mediante un suministro continuo de gas nitrógeno. La polimerización se inicia inyectando un sistema iniciador de pares redox en el reactor de polimerización.

Se obtiene un gel de poli(acrilamida) aniónico como resultado de la reacción de polimerización. El gel se seca y finalmente se obtienen polvo o partículas. Las composiciones poliméricas tienen una sequedad del 90-95% en peso. Las propiedades del polímero se miden utilizando el polvo obtenido.

- 25 Los polímeros secos tienen un peso molecular de aproximadamente 1 MDa. No se observa diferencia de peso molecular entre las composiciones de polímero preparadas usando almidón catiónico o almidón no iónico (dextrina).

Las cantidades de almidón, catiónico o no iónico, en la composición polimérica también se dan en la Tabla 3. Las cantidades se dan en base al 100% en peso de monómeros totales. Las características de los almidones se dan en la Tabla 1.

- 30 Las viscosidades de las composiciones poliméricas obtenidas se miden de la siguiente manera: La composición polimérica se disuelve en agua a una concentración del 0,5% en peso. Se añadió NaCl para obtener una concentración del 5% en peso. El pH de la composición polimérica se ajusta a un pH de 6,06. El viscosímetro Brookfield DV1 se utiliza para mediciones de viscosidad como se ha descrito anteriormente.

Los valores de viscosidad medidos son para las composiciones de polímero se dan en la Tabla 3.

- 35 Los valores de densidad de carga para las composiciones poliméricas se miden como se ha descrito anteriormente usando un detector de carga de partículas Műtek PDC 03, pH 7,0, poli-DADMAC 0,001 N como polímero titulante.

Las partículas insolubles se determinan de la siguiente manera:

- 5 Se mezcla 0,5% en peso de la composición polimérica seca con 1.500 ml de agua desionizada y se mezcla con un agitador magnético durante 60 min. Se añade NaCl a la disolución de muestra, para obtener una concentración de sal del 5% en peso, y se mezcla durante 5 minutos más. Las partículas insolubles se miden utilizando un tamiz de acero inoxidable con una apertura de 500 micrómetros. El tamiz se llena con 1.500 ml de la muestra acuosa y se deja escurrir. El tamiz se lava con 1.000 ml de agua fría. El tiempo total de drenaje no supera los 5 minutos. Los geles y/o las partículas que quedan en el tamiz se cuentan visualmente. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de la composición polimérica obtenida por polimerización en gel.

	Almidón usado	Relación en moles acrilamida: ácido acrílico	Cantidad de almidón [% en peso]	Viscosidad [cP]	Número de partículas insolubles	Densidad de carga, a pH 7 [meq/g]
Referencia 1	-	92:8	0	5,1	0	-1,2921
Referencia 2	-	7:1	0	5,1	2	-1,84
Producto 5	Almidón 2	7:1	26,46	8	N/A	-1,42
Producto 6	Almidón 3	7:1	29,37	4,55	4	-1,4
Producto 7	Almidón 2	7:1	11,06	5,5	0	-1,58
Producto 8	Almidón 2	7:1	6,36	5,5	4	-1,68

- 10 Puede verse en la Tabla 3 que la solubilidad de la composición polimérica obtenida en el agua es buena ya que el número de partículas insolubles es generalmente bajo. Los resultados de la Tabla 3 indican que pueden incorporarse cantidades relativamente grandes de "Almidón 3" no iónico en la composición polimérica sin afectar negativamente a la solubilidad en agua de la composición polimérica.

Experimentos de encolado superficial

- 15 Los parámetros de la prensa de encolado fueron los siguientes:

Fabricante de la prensa encoladora: Werner Mathis AG, CH 8155 Niederhasli/Zürich; Modelo de prensa de encolado: HF 47693 Tipo 350; Velocidad de operación: 2 m/min; Presión de funcionamiento: 1 bar; Temperatura de funcionamiento: 60 °C; Volumen de la disolución de encolado: 140 ml/ensayo; Veces de encolado/hoja: 2.

- 20 El encolado se realiza en la dirección de la máquina y la composición de encolado superficial se aplica como una disolución al 9-12% en peso. Los productos comerciales de almidón, que son dextrinas modificadas térmicamente, con los nombres comerciales C*film 07311 (Cerestar Cargill) o C*film 07312 (Cerestar Cargill), se utilizan como almidón de encolado superficial. El almidón se selecciona para simular almidón nativo degradado enzimáticamente.

- 25 La composición de encolado se prepara de la siguiente manera: Una disolución al 15% en peso de almidón de encolado superficial, como se ha definido anteriormente, se cuece durante 30 min a 95 °C. Las composiciones de encolado superficial se preparan mezclando agua, disolución de almidón cocida y composición polimérica, en este orden. Por tanto, la composición polimérica, calculada en su forma seca, se añade a la disolución de almidón de encolado superficial cocida y se mezcla a 70°C durante al menos 2 min. La viscosidad de la composición obtenida se mide usando un viscosímetro Brookfield DV1, a 60 °C, a una concentración del 9%, o de lo contrario como se describió anteriormente. Las composiciones de encolado superficial se almacenan a 70 °C hasta que se llevan a cabo los experimentos de encolado superficial.

- 30 El papel base fue papel Schrenz, 100 g/m², de tipo revestimiento a base de fibra 100% reciclada sin presión de encolado. El papel base tuvo un contenido de cenizas del 16,4% (medido según la norma ISO 1762, temperatura 525 °C) y un valor global de 1,57 cm³/g (medido según la norma ISO 534).

- 35 Las muestras de ensayo se encolaron dos veces y se miden las propiedades de las hojas encoladas. Las medidas, los dispositivos de ensayo y las normas que se utilizaron se dan en la Tabla 4.

Tabla 4. Dispositivos de ensayo de hojas y normas utilizadas.

Medición	Dispositivo	Norma
Peso base	Mettler Toledo	ISO 536
Índice de SCT GM (ensayo de compresión de corta duración)	Dispositivo de ensayo de resistencia a la compresión Lorentzen & Wettre	ISO 9895
Resistencia al estallido	Ensayo IDM EM-50 /80	ISO 2758
Índice CMT30	Sumet-Messtechnik SC-500 Acanalador: PTA Group AV-S	ISO 7263:1994
Tracción de banda húmeda	Dispositivo de ensayo de resistencia a la tracción Lorentzen & Wettre	SCAN-CM 69:09

El secado de las hojas encoladas se realiza en un tambor secador en forma de cilindro afelpado calentado con vapor de agua a 95 °C durante 1 min. La contracción está restringida en la secadora.

- 5 Los polímeros en disolución, que se utilizan en experimentos comparativos, son copolímeros de acrilamida y ácido acrílico. Las propiedades de los polímeros comparativos se dan en la Tabla 5. El contenido de sólidos secos se determina colocando la muestra de composición en un horno a 110 °C, durante 5 h. Las viscosidades se determinan con un viscosímetro Brookfield DV1, provisto de un pequeño adaptador de muestra, husillo SC4-31, a 25 °C. Las densidades de carga se determinan mediante un detector de carga de partículas Mútek PDC 03 a pH 7,0 utilizando poli-DADMAC 0,001 N como polímero titulante.
- 10

Tabla 5. Propiedades de los polímeros en disolución utilizados para experimentos comparativos.

Polímero	Contenido de sólidos secos [%]	Viscosidad [mPas]	Densidad de carga, a pH 7,0 [meq/g seco]	pH
APAM 1	14,8	6.950	-1,1	5,1
APAM 2	20,4	9.100	-1,1	5,1
APAM 3	13,7	8.100	-1,8	5,2

- 15 Los resultados de los experimentos de encolado superficial se dan en las tablas 6-8. Los resultados medidos para una composición de encolado superficial que comprende almidón C*film 07311 y un componente polimérico (como se indica en la columna "Polímero") después de una o dos pasadas, se dan en la Tabla 6 (como se indica en la columna "Pasadas"). Los resultados medidos para un encolado superficial que comprende almidón C*film 07311 y un componente polimérico (como se indica en la columna "Polímero") después de una pasada, se dan en la Tabla 7. Los resultados medidos para una composición de encolado superficial que comprende película de almidón C* 07312 y un componente polimérico (como se indica en la columna "Polímero") después de dos pasadas, se dan en la Tabla 8.
- 20 Los valores porcentuales para la absorción de encolado mostrados en las Tablas 6, 7 y 8 se calculan a partir del aumento de peso de una hoja en aire acondicionado, donde el peso base de la hoja se mide antes y después del encolado. Los valores indexados en las tablas 6, 7 y 8 se dan como la resistencia dividida por el peso base del papel/cartón. El valor geométrico (GM) es la raíz cuadrada de (valor MD) * (valor CD). El valor MD es el valor de resistencia medido en la dirección de la máquina y el valor CD es el valor de resistencia medido en la dirección transversal de la máquina.
- 25

Tabla 6. Los resultados medidos de una composición de encolado superficial que comprende almidón C*film 07311 y un componente polimérico.

EXPERIMENTO	OBSERVACIONES	POLIMERO	DO SIS DE POLIMERO, % DE ENCOLADO SUPERFICIAL	PASADA	CONCENTRACION DEL ENCOLADO, %	VISCO SIDAD, mPas	DO SIS, Kgt	ABSORCION DE ENCOLADO, %	INDICE DE ESTALLIDO, kPam2/g	INDICE SCT GM, Nm/g	INDICE DE TRACCION EN HUMEDAD, Nm/g
1-1	ref.		0	1	9	1,7		4,09	1,97	23,71	
1-2	ref.		0	2	9	1,7		6,36	1,85	24,32	0,38
1-3	comp.	APAM 1	2,5	2	9	6	1,44	5,75	1,86	24,86	0,40
1-4	comp.	APAM 1	5	2	9	9,6	2,79	5,59	1,99	25,44	0,42
1-5		Producto 2	2,5	2	9	2,9	1,31	5,24	2,02	25,04	0,51
1-6		Producto 2	5	2	9	2,9	2,49	4,98	2,06	25,33	0,48

De la Tabla 6 se ve que los experimentos 1-5 y 1-6 muestran mejores valores de índice de estallido y de índice de tracción en húmedo que los experimentos de referencia y experimentos comparativos. El índice de SCT GM obtenido mediante el uso de una composición de encolado superficial que comprende una composición de polímero de acuerdo con la invención es similar a los valores obtenidos en los experimentos comparativos, pero se logró con un nivel de absorción más bajo de la composición de encolado superficial y, por lo tanto, con un consumo de almidón de encolado superficial más bajo.

En la Tabla 7 se ve que los experimentos de 2-5 a 2-8 muestran mejores valores de estallido que el experimento de referencia y los experimentos comparativos. Los experimentos 2-5 y 2-6 muestran mejores valores de índice de SCT GM que el experimento de referencia y los experimentos comparativos, incluso con un nivel de absorción más bajo de la composición de encolado superficial. Por tanto, el consumo de almidón superficial es menor. El Experimento 2-7 logró un mejor valor de índice de SCT GM con una dosis más baja en comparación con el experimento comparativo 2-3. Los experimentos de 2-5 a 2-8 lograron un contenido seco más alto después del encolado que el experimento de referencia y los experimentos comparativos, lo que dio lugar a un menor consumo de energía durante el secado. La banda también tiene mayor resistencia con un contenido seco más alto, por lo que la banda es menos susceptible a romperse. Un mayor contenido seco y una mayor resistencia de la banda pueden permitir un aumento en la velocidad de la máquina.

Tabla 7. Los resultados medidos de una composición de encolado superficial que comprende almidón C*film 07311 y un componente polimérico tras una pasada.

EXPERIMENTO	OBSERVACIONES	POLIMERO	DO SIS DE POLIMERO, % DE ENCOLADO SECO	DO SIS, kg/t SECO	ABSORCION DE ENCOLADO, %	INDICE DE ESTALLIDO kPam2/g	INDICE DE SCT GM, Nm/g	CONTENIDO SECO TRAS ENCOLADO, %
2-1	ref.		0,0	0,0	7,7	1,90	22,8	53,8
2-2	comp.	APAM 2	2,5	1,8	7,1	2,09	22,9	55,8
2-3	comp.	APAM 2	5,0	3,4	6,9	2,04	23,6	56,7
2-4	comp.	APAM 3	2,5	1,7	6,7	2,05	23,9	57,3
2-5		Producto 2	2,5	1,6	6,3	2,12	24,1	58,7
2-6		Producto 2	5,0	3,0	5,9	2,11	24,2	60,4
2-7		Producto 5	2,5	1,5	5,9	2,11	23,9	60,5
2-8		Producto 5	5,0	2,7	5,4	2,15	23,8	62,7

Tabla 8. Los resultados medidos de una composición de encolado superficial que comprende almidón C*film 07312 y un componente polimérico y tras dos pasadas.

EXPERIMENTO	OBSERVACIONES	POLÍMERO	DOSIS DE POLÍMERO, % DE ENCOLADO SECO	CONCENTRACIÓN DE ENCOLADO, %	ABSORCIÓN DE ENCOLADO, %	ÍNDICE DE ESTALLIDO kPam2/g	ÍNDICE DE SCT GM, Nm/g
3-1	Sin encolar				0,0	1,50	17,2
3-2	ref.		0	9	4,5	2,16	25,0
3-3		Producto 2	2	9	4,1	2,22	25,6
3-4		Producto 2	4	9	3,9	2,23	25,7
3-5		Producto 3	2	9	3,9	2,22	25,2
3-6		Producto 3	4	9	3,8	2,20	25,5
3-7		Producto 5	2	9	3,9	2,25	25,4
3-8		Producto 5	4	9	3,9	2,17	26,2
3-9		Producto 4	2	9	3,8	2,24	25,7
3-10		Producto 4	4	9	3,9	2,20	26,1

De la Tabla 8 se ve que todas las composiciones de encolado superficial sometidas a ensayo que comprenden composiciones poliméricas de acuerdo con la invención, logran los resultados de resistencia deseados y valores de absorción más bajos y, por lo tanto, un menor consumo de encolado en comparación con los experimentos de referencia. Por tanto, el consumo de almidón superficial es menor. Además, los experimentos 3-3, 3-4, y 3-9 logran tanto un índice de estallido alto como un índice SCT GM alto.

Experimento de penetración

La medición de la penetración se realiza de la siguiente manera:

El equipo utilizado para el análisis dinámico de penetración (PDA) es Surface & Sizing Tester EST12.2. Se sumerge una muestra de papel en un plato con disolución de almidón, que se coloca en un recipiente de agua. La temperatura en el plato de almidón es de 60 °C y la temperatura en el recipiente de agua varió entre 25 °C y 35 °C. La muestra de papel se fija a un portamuestras con adhesivo de dos caras. El movimiento ultrasónico a través de la muestra cambia a medida que avanza la humectación. La penetración se calcula a partir del % de señal PDA al 100% -. El resultado se da como porcentaje de penetración en un momento dado.

Resultados de penetración dinámica

El estudio de penetración se inicia sometiendo a ensayo composiciones de encolado superficial que comprenden una composición polimérica y un almidón comercial C*film 07312. Las composiciones poliméricas usadas son el "Producto 2" y APAM3, como se definió anteriormente. Los experimentos se realizan utilizando tres concentraciones de sólidos diferentes para la composición de encolado superficial. Para cada concentración de encolado, ambas composiciones poliméricas se someten a ensayo en dos dosis, 2 y 4% en peso. El experimento de referencia para cada concentración de encolado comprende almidón de encolado superficial puro sin adición de una composición polimérica. Cada experimento se realiza utilizando 4 repeticiones. El fin es averiguar la magnitud por la cual la concentración de encolado y la composición polimérica afectan la penetración dinámica. Los resultados se dan en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de ensayos de penetración y viscosidad con almidón C*film 07312.

EXPERIMENTO	OBSERVACIONES	POLÍMERO	DOSES DE POLÍMERO % DE ENCOLADO SECO	CONCENTRACIÓN DE ENCOLADO, %	PENETRACIÓN A 2,4 s, % DE PAPEL	TIEMPO A PENETRACIÓN DEL 30%, s	VISCOSIDAD, mPas
4-1	ref.	-	0	6	82,4	0,24	2,0
4-2		Producto 2	2	6	81,8	0,24	3,0
4-3		Producto 2	4	6	77,1	0,26	2,9
4-4	comp.	APAM3	2	6	78,9	0,27	5,9
4-5	comp.	APAM3	4	6	77,6	0,26	9,1
4-6	ref.	-	0	9	62,5	0,39	4,3
4-7		Producto 2	2	9	66,1	0,40	7,6
4-8		Producto 2	4	9	63,0	na	7,6
4-9	comp.	APAM3	2	9	58,2	0,58	11,9
4-10	comp.	APAM3	4	9	61,5	na	21,7
4-11	ref.	-	0	12	50,0	na	9,3
4-12		Producto 2	2	12	57,1	na	20,8
4-13		Producto 2	4	12	51,0	na	22,4
4-14	comp.	APAM3	2	12	48,3	na	29,7
4-15	comp.	APAM3	4	12	49,4	na	44,8

Se ve en la Tabla 9 que el "Producto 2" proporciona una penetración mayor o más rápida que la composición polimérica comparativa. Además, las viscosidades más bajas, que se obtienen cuando se utiliza el "Producto 2", permiten una distribución y dosificación de encolado más uniformes en la prensa de encolado de películas. La penetración con el "Producto 2" es casi tan rápida como en los experimentos de referencia, utilizando una disolución de almidón puro. La velocidad de penetración es preferiblemente lo suficientemente rápida en la aplicación de prensa encoladora para permitir una absorción lo suficientemente alta en un tiempo de permanencia corto. Una buena penetración es ventajosa para obtener resistencia SCT y resistencia a la tracción direccional Z o resistencia de unión Scott.

5

Incluso si la invención se describió con referencia a lo que en la actualidad 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 pretende abarcar también diferentes modificaciones y soluciones técnicas equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica soluble en agua obtenida polimerizando en un medio de polimerización acuoso, que comprende almidón degradado, al menos los siguientes monómeros
 - acrilamida y/o metacrilamida, y
- 5 - > 2% en moles, calculado a partir del contenido total de monómeros, de al menos un ácido monocarboxílico o dicarboxílico insaturado o sus sales,
 teniendo la composición polimérica una carga neta aniónica en el intervalo de -0,5 a -2,5 meq/g, a pH 7, según se determina en la memoria descriptiva, y un contenido de sólidos secos de > 5% en peso.
- 10 2. Composición polimérica según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición polimérica tiene una carga neta aniónica en el intervalo de -0,7 a -2,0 meq/g, más preferiblemente de -0,9 a -1,6 meq/g, a pH 7.
3. Composición polimérica según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el almidón degradado es almidón catiónico degradado o almidón no iónico degradado, preferiblemente almidón catiónico degradado, que tiene un grado de sustitución DS en el intervalo de 0,015 a 0,2, preferiblemente de 0,02 a 0,1, más preferiblemente de 0,03 a 0,08, según se determina en la memoria descriptiva.
- 15 4. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-3, caracterizado porque la disolución de almidón degradado tiene una viscosidad en el intervalo de 3-100 mPas, preferiblemente de 4-70, más preferiblemente de 4-50, medida a una concentración de sólidos del 10% en peso, a 60°C, con un viscosímetro Brookfield DV1.
- 20 5. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4, caracterizado porque la cantidad de al menos un ácido mono- o dicarboxílico o una sal del mismo es del 3-30% en moles, preferiblemente del 6 al 19% en moles, más preferiblemente del 8-16% en moles, calculada a partir del contenido total de monómero.
- 25 6. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, caracterizado porque la composición polimérica se obtiene polimerizando (met)acrilamida y al menos un ácido mono o dicarboxílico insaturado o una sal del mismo seleccionado del grupo de ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico, ácido tíglico y cualquier sal de los mismos.
- 30 7. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, caracterizado porque el medio de polimerización acuoso comprende uno o más iniciadores, y la cantidad total de iniciadores usados es preferiblemente como máximo del 0,9% en peso, preferiblemente como máximo del 0,85% en peso, más preferiblemente como máximo del 0,8% en peso, basado en la cantidad de los monómeros.
8. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, caracterizado porque la composición polimérica tiene una densidad de carga catiónica de 0,02-0,3 meq/g, preferiblemente de 0,03-0,15 meq/g, más preferiblemente de 0,04-0,1 meq/g, a pH 2,7, según se determina en la memoria descriptiva.
- 35 9. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-8, caracterizado porque la composición polimérica se obtiene mediante polimerización en disolución o polimerización en gel.
10. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 anteriores, caracterizado porque la composición polimérica se obtiene mediante polimerización en disolución y tiene un contenido de sólidos secos del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 15-25% en peso.
- 40 11. Composición polimérica según la reivindicación 10, caracterizado porque la cantidad de almidón degradado en la composición polimérica está en el intervalo del 1-50% en peso, preferiblemente del 4-35% en peso, más preferiblemente del 10-25% en peso, calculado a partir de los sólidos secos totales de la composición.
12. Composición polimérica según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque la composición polimérica tiene una viscosidad en el intervalo de 50-1500 mPas, preferiblemente de 60-400 mPas, más preferiblemente de 80-250 mPas, medida a una concentración de sólidos del 10% en peso, a 25°C, pH 4, usando un viscosímetro Brookfield DV1.
- 45 13. Uso de una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, para el encolado superficial de papel, cartón o similares.
14. Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el cartón es revestimiento, acanalado, cartón para cajas plegables (FBB), cartón aglomerado blanco (WLC), cartón sólido blanqueado al sulfato (SBS) o cartón sólido sin blanquear al sulfato (SUS), y/o el cartón tiene un gramaje de 60-500 g/m², preferiblemente en el intervalo de 70-250 g/m², más preferiblemente de 100-180 g/m².
- 50 15. Composición de encolado superficial para aplicación sobre una superficie de papel, cartón o similar,

comprendiendo la composición encolado

- del 0,5-10% en peso, preferentemente del 0,5-5% en peso, más preferentemente del 0,7-3% en peso, de composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, y

- almidón,

- 5 la composición de encolado superficial tiene un contenido de sólidos del 0,5-25% en peso, y preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 3-50 mPas, preferiblemente de 4-35 mPas, más preferiblemente de 5-25 mPas, medida a 60 °C usando un viscosímetro Brookfield DV1.