

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 490**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/24** (2006.01)

**C08F 212/08** (2006.01)

**D21H 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2010 E 10759637 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2483318**

54 Título: **Dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón, procedimiento para su producción y uso como agente de encolado en la producción de papel**

30 Prioridad:

**02.10.2009 EP 09172098**

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

**15.09.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SONG, ANJA;  
KERN, HOLGER y  
ARNOLD, PETRA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 494 490 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

Dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón, procedimiento para su producción y uso como agente de encolado en la producción de papel

5 La invención se refiere a dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón, que se obtienen mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox, almidón y un regulador que contiene terpeno, a procedimientos para la preparación de dispersiones y a su uso como agente de encolado y de recubrimiento para papel.

10 De los documentos EP 0 273 770 B1 y EP 0 257 412 B2 se conocen agentes de encolado basados en dispersiones de partícula fina, acuosas, que se pueden obtener mediante copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados como acrilonitrilo y ésteres de ácido (met)acrílico y dado el caso hasta el 10 % en peso de otros monómeros como estireno según el modo de una polimerización en emulsión en presencia de iniciadores que contienen grupos peróxido, de forma particular de iniciadores redox, y almidón degradado. El uso de reguladores de polimerización como terpenos no se da a conocer en alguno de estos documentos.

15 Del documento WO 99/42490 A1 se conocen igualmente dispersiones de polímero acuosas, de partícula fina, que se usan para el encolado en superficie de papel, cartón y cartón para cartonaje. Las dispersiones se pueden obtener mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidón degradado con un peso molecular medio numérico  $M_n$  de 500 a 10000. Los monómeros se componen de (i) al menos un estireno dado el caso sustituido, (ii) al menos un éster de alquilo  $C_1-C_4$  de ácido (met)acrílico así como (iii) dado el caso hasta 10 % en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados. La polimerización se realiza en presencia de un sistema redox soluble en agua, activo por injerto. Para la regulación del peso molecular se da a conocer el uso de reguladores del grupo de los mercaptanos.

25 En el documento WO 2002/14393 A1 se da a conocer un procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero, que se usan como agente de encolado y de recubrimiento. Estas dispersiones de polímero se pueden obtener mediante copolimerización en emulsión de una mezcla de monómeros de al menos un éster de ácido (met)acrílico de alcoholes  $C_3-C_8$  monohidroxílico saturado y al menos otro monómero etilénicamente insaturado en presencia de un almidón o de un derivado de almidón así como un iniciador que contiene grupos peróxido. La polimerización en emulsión se caracteriza porque tanto los monómeros como también el iniciador se dosifican en continuo, dosificándose en un primer periodo de alimentación de 5 a 60 minutos una primera cantidad de iniciador y en un segundo periodo de alimentación de 5 a 180 minutos y una segunda cantidad de iniciador, que es menor que la primera cantidad de iniciador. No se da a conocer el uso de reguladores de polimerización.

35 Se conocen del documento WO 2007/000419 A1 dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón como agente de encolado para papel, cartón y cartón para cartonaje. Estos se pueden obtener mediante polimerización en emulsión en medio acuoso con iniciadores redox de monómeros etilénicamente insaturados de (i) al menos un estireno dado el caso sustituido, éster metílico del ácido metacrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, (ii) al menos un éster de alquilo  $C_1-C_{12}$  de ácido (met)acrílico y al menos (iii) un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado en presencia de un almidón catiónico degradado, que presenta un peso molecular  $M_w$  de 1000 a 65000 g/mol. En la publicación están contenidos una pluralidad de reguladores de polimerización, el ejemplo de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin embargo sin regulador.

40 El documento WO 2007/000420 A1 da a conocer igualmente dispersiones de polímero de partícula fina, acuosas, que contienen almidón como agente de encolado para papel, cartón y cartón para cartonaje, que se pueden obtener mediante polimerización en emulsión por radicales de (i) al menos un estireno dado el caso sustituido, éster metílico del ácido metacrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, (ii) al menos un éster de alquilo  $C_1-C_4$  de ácido (met)acrílico, (iii) al menos un éster de alquilo  $C_5-C_{22}$  de ácido (met)acrílico y (iv) dado el caso al menos otro monómero etilénicamente copolimerizable así como (v) un almidón degradado con un peso molecular  $M_w$  de 1000 a 65000 en presencia de un regulador de polimerización. En la descripción se da a conocer una pluralidad de reguladores potenciales, sin embargo el terc-dodecilmercaptano es el regulador de polimerización preferido, que se usa también en todos los ejemplares.

50 El documento WO 20041078807 describe la preparación de dispersiones acuosas, y el uso para la fabricación de papel. Tales dispersiones se preparan mediante polimerización en emulsión de compuestos insaturados radicalarios en presencia de al menos dos reguladores de polimerización distintos, en los que tales reguladores de polimerización se componen de al menos un compuesto de terpinol.

Existe sin embargo la necesidad continua en la industria del papel de nuevos agentes de encolado en masa y en superficie efectivos para la producción de papel, cartón y cartón para cartonaje.

55 La presente invención se basa por tanto en el objetivo de proporcionar otras dispersiones de polímero de partícula fina, que contienen almidón, que presenten una mejor actividad frente a las dispersiones de polímero conocidas como agentes de encolado para papel, cartón y cartón para cartonaje.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención con dispersiones de polímero de partícula fina, que contienen almidón, que se pueden obtener mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox y almidón, usándose como monómeros etilénicamente insaturados,

- 5 (a) de 30 a 60 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,  
 (b) de 1 a 60 % en peso de al menos un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido acrílico y/o éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido metacrílico,  
 (c) de 0 a 10 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado,  
 y como almidón

- 10 (d) de 15 a 40 % en peso de al menos un almidón degradado, que presenta un peso molecular M<sub>w</sub> de 1000 a 65000 g/mol,

siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.

- 15 Las dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón de acuerdo con la invención se caracterizan por un efecto de encolado significativamente alto a la vista del estado de la técnica en la producción de papel, cartón y cartón para cartonaje.

- 20 Son monómeros del grupo (a) estirenos dado el caso sustituidos. A este grupo pertenecen estireno y estirenos sustituidos como por ejemplo α-metilestireno, estirenos halogenados en el anillo como cloroestireno o estirenos sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como viniltolueno. Evidentemente se pueden usar también mezclas de estirenos dado el caso sustituidos. Monómero usado preferido de este grupo es estireno, el cual de este grupo se usa preferiblemente solo.

Los monómeros del grupo (a) están contenidos hasta 30 a 60 % en peso, preferiblemente en 40 a 50 % en peso en la mezcla de reacción de (a), (b), (c) y (d).

- 25 Como monómeros del grupo (b) se tienen en cuenta ésteres completos de ácido acrílico y de ácido metacrílico que se derivan de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> monohidroxilicos como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de sec-butilo, metacrilato de sec-butilo, acrilato de n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato de neopentilo, metacrilato de neopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-hexilo, metacrilato de 2-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, acrilato de decilo y metacrilato de decilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de 2-propilheptilo y metacrilato de 2-propilheptilo. Monómeros usados preferiblemente de este grupo son ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Son muy especialmente preferidos los ésteres de ácido acrílico de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como acrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y acrilato de terc-butilo.

- 40 De acuerdo con la invención se usa al menos un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido acrílico y/o éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido metacrílico del grupo (b), por ejemplo dos o más de los ésteres citados anteriormente en mezclas discretionales entre sí. Se prefiere usar como monómero del grupo solo un monómero del grupo (b) y con especial preferencia un monómero del grupo de ésteres de ácido acrílico de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 45 Los monómeros del grupo (b) se encuentran presentes de 1 a 60 % en peso en la mezcla de reacción de (a), (b), (c) y (d), preferiblemente en cantidades de 1 a 29 % en peso y con especial preferencia en cantidades de 5 bis 25 % en peso.

- 50 Para modificar los polímeros se puede llevar a cabo la polimerización dado el caso en presencia de al menos un monómero (c) adicional. Como monómeros (c) son adecuados principalmente monómeros completos, que son distintos de los monómeros (a) y (b). Ejemplos de tales monómeros son acrilato de vinilo, propionato de vinilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinilcaprolactama, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico y sales de monómeros que contienen grupos ácido. Los monómeros ácidos se pueden usar parcialmente o en forma neutralizada completamente. Como agentes de neutralización se usan, por ejemplo, sosa cáustica, potasa cáustica, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, hidróxido de calcio y amoniaco.

Otros ejemplos de monómeros (c) son (met)acrilato de dialquilaminoalquilo y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas como acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmecrilamida, dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminopropilmetacrilamida. Los monómeros básicos se pueden usar en forma de bases libres, como sales con ácidos orgánicos o ácidos minerales o en forma cuaternaria en la polimerización.

Adicionalmente son adecuados como monómeros del grupo (c) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineales o ramificados. Tales ácidos carboxílicos son saturados y no ramificados como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valerianoico, ácido caproico (ácido hexanoico), ácido heptanoico, ácido caprílico (ácido octanoico), ácido pelargónico, ácido cáprico (ácido decanoico), ácido undecanoico, ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido tridecanoico, ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margarínico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocerínico (ácido tetracosanoico), ácido cerótico, ácido melísico (ácido triacontanoico). De acuerdo con la invención son adecuados también ácidos carboxílicos saturados, ramificados como por ejemplo ácido isobutírico, ácido isovalerianoico (ácido 3-metilbutírico) y ácido tuberculoesteárico así como ácidos carboxílicos saturados fuertemente ramificados. Estos últimos son conocidos con el término ácidos versáticos como, por ejemplo, ácido pivalínico, ácido neohexanoico, ácido neoheptanoico, ácido neooctanoico, ácido neononanoico y ácido neodecanoico. Ésteres de vinilo adecuados de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineales o ramificados son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido versático, acetato de vinilo, éster de vinilo de ácido propilheptanoico, éster de vinilo de ácido neodecanoico (VeoVA<sup>®</sup> 10 de la compañía Hexion Specialty Chemicals), éster de vinilo de ácido neononanoico (Veo-Va<sup>®</sup> 9 de la compañía Hexion Specialty Chemicals) así como pelargonato de vinilo.

Evidentemente se pueden usar mezclas discrecionales de los monómeros (c) citados.

Los monómeros del grupo (c) están contenidos de 0 a 10 % en peso en la mezcla de reacción de los componentes (a), (b), (c) y (d). Si se usa estos para la modificación de los polímeros alcanzan la cantidad usada preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, referida a la mezcla de reacción de los componentes (a), (b), (c) y (d).

La polimerización de monómeros se realiza en presencia de un almidón degradado como componente (d), que presenta un peso molecular M<sub>w</sub> de 1000 a 65000 g/mol. Los pesos moleculares medios M<sub>w</sub> de almidones degradados se pueden determinar fácilmente mediante procedimientos conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo, mediante cromatografía de exclusión molecular con uso de un detector de láser multiángulo de dispersión de luz.

Para obtener un almidón de este tipo se pueden proveer especies de almidón completo, por ejemplo, almidón de patata, maíz, trigo, arroz, tapioca, guisantes, sorgo o almidones cerosos, que presentan un contenido de amilopectina de > 80, preferiblemente > 95 % en peso como almidón de maíz ceroso y almidón de patata ceroso. Los almidones se pueden modificar aniómicamente y/o catiónicamente, esterificar, eterificar y/o reticular. Se prefieren almidones aniónicos.

En tanto el peso molecular M<sub>w</sub> de almidones no se encuentre en el intervalo de 1000 bis 65000 g/mol, se someten estos antes del comienzo de la polimerización o en una etapa a parte a una degradación del peso molecular. Se prefiere una forma de proceder en la que se degrade enzimáticamente y/o por oxidación un almidón antes del comienzo de la polimerización. El peso molecular M<sub>w</sub> del almidón degradado se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2500 a 35000 g/mol.

En el caso de almidones catiónicos se preparan estos, por ejemplo, mediante conversión de almidón nativo con al menos un agente de cuaternización como cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. Los almidones cationizados contienen grupos amonio cuaternarios.

En el caso de almidones aniónicos se obtienen estos por ejemplo mediante conversión por oxidación de almidones nativos con un agente de oxidación adecuado como hipoclorito de sodio o peryodato.

La proporción de grupos catiónicos o aniónicos en el almidón sustituido se indica con ayuda del grado de sustitución (DS). Este alcanza por ejemplo de 0,005 a 1,0, preferiblemente de 0,01 a 0,4.

Se puede usar almidones completos. La degradación de almidones se realiza preferiblemente antes de la polimerización de monómeros, pudiendo llevarse a cabo sin embargo también durante la polimerización de monómeros. Se puede llevar a cabo por oxidación, térmicamente, acidolíticamente o enzimáticamente. Preferiblemente se realiza la degradación de almidón enzimáticamente y/o por oxidación directamente antes del comienzo de la polimerización en emulsión en el dispositivo en el que se debe llevar a cabo la polimerización o en una etapa a parte. Se puede usar un único almidón degradado o también mezclas de dos o varios almidones degradados en la polimerización.

El almidón está contenido de acuerdo con la invención en 15 a 40 % en peso, preferiblemente de 25 a 35 % en peso en la mezcla de reacción de los componentes (a), (b), (c) y (d).

Las dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón de acuerdo con la invención se pueden obtener de modo que se lleve a cabo la polimerización en presencia de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.

5 Con reguladores de polimerización que contienen terpeno en el sentido de la presente invención se entienden aquellos hidrocarburos que se componen de unidades de isopreno [ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ] y que se pueden derivar por consiguiente del regulador de isopreno. Los terpenos se dividen en monoterpenos ( $\text{C}_{10}$ ), sesquiterpenos ( $\text{C}_{15}$ ), diterpenos ( $\text{C}_{20}$ ), sesterterpenos ( $\text{C}_{25}$ ), triterpenos ( $\text{C}_{30}$ ) y tetraterpenos ( $\text{C}_{40}$ ) así como politerpenos ( $> \text{C}_{40}$ ), esencialmente en terpenos acíclicos, monocíclicos, biscíclicos y tricíclicos. Los terpenos son conocidos para el especialista en la técnica, por ejemplo, a partir de Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición ampliada y revisada, 1989-1992, editorial Georg Thieme Stuttgart.

En sentido estricto con terpenos se entienden hidrocarburos con un esqueleto de  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , así como sus derivados de hidrogenación y deshidrogenación, así como los alcoholes, cetonas, aldehídos y ésteres derivaos de los mismos.

15 Se usan preferiblemente monoterpenos monocíclicos de acuerdo con la invención, con especial preferencia monoterpenos monocíclicos insaturados doblemente (los denominados p-metadienos). Ejemplos de monoterpenos monocíclicos insaturados doblemente insaturados son  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ - terpinos, terpinoles, (+)-(S)- $\alpha$ -felandreno, (-)-(S)- $\alpha$ -felandreno y limoneno. Se prefieren  $\alpha$ -terpineno y terpinoles, se prefiere especialmente terpinoles.

Evidentemente se pueden usar también mezclas de los reguladores de polimerización que contienen terpeno, se prefiere usar sin embargo solo un regulador de polimerización que contiene terpeno, con especial preferencia se usa solo terpinoles.

20 Los reguladores que contienen terpeno se usan en la polimerización en una cantidad de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros. Las cantidades se rigen esencialmente según la actividad del o de los reguladores usados respectivamente. Estas se encuentran normalmente en el intervalo de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 5,0 % en peso, referido a los monómeros (a), (b) y (c).

25 Para iniciar la polimerización se usa de acuerdo con la invención un iniciador redox. Se trata a este respecto preferiblemente de sistemas redox solubles en agua, activos por injerto, por ejemplo de peróxido de hidrógeno y una sal de metal pesado o de peróxido de hidrógeno y de dióxido de azufre o de peróxido de hidrógeno y metabisulfito de sodio. Otros sistemas redox adecuados son combinaciones de hidroperóxido de terc-butilo/dióxido de azufre, persulfato de sodio o de potasio/bisulfito de sodio, persulfato de amonio/bisulfito de sodio o persulfato de amonio/sulfato de hierro (II). Preferiblemente se usa el peróxido de hidrógeno en combinación con una sal de metal pesado como sulfato de hierro (II). Frecuentemente el sistema redox contiene adicionalmente un agente de reducción adicional como ácido ascórbico, formaldehidosulfoxilato de sodio, disulfito de sodio o ditionito de sodio. Debido a que la polimerización de los monómeros se realiza en presencia de almidón y debido a que los almidones actúan igualmente como agentes reductores, se evita en la mayor parte de los casos el uso conjunto de otros agentes reductores. Los iniciadores redox se usan por ejemplo en una cantidad de 0,05 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, referido a los monómeros.

Son preferidas en consecuencia dispersiones de polímero que se pueden obtener mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox y almidón, en donde como monómeros etilénicamente insaturados se usan

(a) de 30 a 60 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,

40 (b) de 1 a 29 % en peso de al menos un éster de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de ácido acrílico y/o éster de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de ácido metacrílico,

(c) de 0 a 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado,

y como almidón

45 (d) de 25 a 35 % en peso de al menos un almidón degradado, que presenta un peso molecular  $M_w$  de 1000 a 65000 g/mol,

siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.

50 Son especialmente preferidas aquellas dispersiones de polímero en las que como monómeros etilénicamente insaturados se usan

(a) de 40 a 50 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,

(b) de 5 a 25 % en peso de un éster de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de ácido acrílico o éster de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de ácido metacrílico,

- (c) de 0,1 a 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y como almidón
- (d) de 25 a 35 % en peso de al menos un almidón degradado, que presenta un peso molecular  $M_w$  de 2500 a 35000 g/mol,
- 5 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.
- Son muy especialmente preferidas dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón en las que como monómeros etilénicamente insaturados se usan
- (a) de 40 a 50 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,
- 10 (b) de 5 a 25 % en peso de un éster de alquilo  $C_1-C_{12}$  de ácido acrílico,
- (c) de 0,1 a 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y como almidón
- (d) de 25 a 35 % en peso de un almidón aniónico degradado, que presenta un peso molecular  $M_w$  de 2500 a 35000 g/mol,
- 15 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un monoterpeno monocíclico como regulador de polimerización.
- De forma particular son preferidas dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón en las que como monómeros etilénicamente insaturados se usan
- (a) de 40 a 50 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,
- 20 (b) de 5 a 25 % en peso de un éster de alquilo  $C_1-C_4$  de ácido acrílico,
- (c) de 0,1 a 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y como almidón
- (d) de 25 a 35 % en peso de un almidón aniónico degradado, que presenta un peso molecular  $M_w$  de 2500 a 35000 g/mol,
- 25 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de terpinoles como reguladores de polimerización.
- Es objetivo de la invención igualmente un procedimiento para la preparación de las dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón de acuerdo con la invención, que se pueden obtener mediante polimerización en emulsión.
- 30 Un procedimiento de este tipo se caracteriza porque se usa
- (a) de 30 a 60 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,
- (b) de 1 a 60 % en peso de al menos un éster de alquilo  $C_1-C_{12}$  de ácido acrílico y/o éster de alquilo  $C_1-C_{12}$  de ácido metacrílico,
- (c) de 0 a 10 % en
- 35 peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y
- (d) de 10 a 40 % en peso de al menos un almidón degradado, que presenta un peso molecular  $M_w$  de 1000 a 65000 g/mol,
- 40 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % y se refiere al contenido total de sólidos, polimerizado en presencia de un iniciador redox en un medio acuoso y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.
- 45 La polimerización en emulsión de monómeros (a) a (c) se realiza en medio acuoso en presencia de un almidón (d) con un peso molecular  $M_w$  de 1000 a 65000 g/mol. Los monómeros se pueden polimerizar según el tipo de polimerización en emulsión tanto en forma de alimentación continua como en forma discontinua. Preferiblemente se dispone una solución acuosa de un almidón degradado y de una sal de metal pesado y se añaden los monómeros bien por separado o como mezcla y a parte de los mismos la parte de efecto oxidante del iniciador redox, preferiblemente peróxido de hidrógeno, de forma continua o intermitentemente. También se puede aplicar una forma

de proceder por gradientes como se conoce del documento WO 2002/14393 A1, para la preparación de las dispersiones de polímero que contienen almidón.

A este respecto se puede realizar la adición en el periodo de dosificación de forma uniforme o no uniforme, es decir, con velocidad de dosificación alternante.

5 La polimerización se lleva a cabo normalmente con exclusión de oxígeno, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en nitrógeno. Durante la polimerización se tiene que procurar una buena entremezcla de los componentes. Así se agita la mezcla de reacción preferiblemente durante toda la duración de la polimerización y dado el caso una post-polimerización que sigue a esta.

10 La polimerización se lleva a cabo normalmente a temperaturas entre 30 y 110° C, preferiblemente de 50 a 100° C. Es posible también un uso de un reactor a presión o realización de una polimerización en continuo en una cascada de tanques agitados o un tubo de corriente.

15 Para el aumento del efecto dispersante se pueden añadir al preparado de polimerización emulsionantes iónicos, no iónicos o anfóteros habituales. Sólo se usan dado el caso emulsionantes habituales. Las cantidades usadas son de 0 a 3 % en peso y se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0,02 % a 2 % en peso referido a la suma de los monómeros usados (a), (b) y (c). Se describen emulsionantes habituales en la bibliografía, véase por ejemplo M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, Third Edition, Synapse Information Resources Inc. Ejemplos de emulsionantes habituales son los productos de reacción de alcoholes de cadena larga monohidroxílicos (alcanoles C<sub>10</sub> a C<sub>22</sub>) con 4 a 50 mol de óxido de etileno y/o óxido de propileno por mol de alcohol o fenoles etoxilados o con alcoholes alcoxilados esterificados con ácido sulfúrico, que se usan al menos en forma neutralizada con sosa alcalina. Otros emulsionantes habituales son, por ejemplo, alquilsulfonatos de sodio, alquilsulfatos de sodio, docecilbencenosulfonato de sodio, éster de ácido sulfosuccínico, sales de alquilamonio cuaternario, sales de alquilbencilamonio, como cloruros de dimetil-alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>-bencilamonio, sales de amina grasa primarias, secundarias y terciarias, compuestos de amidoamina cuaternarios, sales de alquilpiridinio, sales de alquilimidazolinio y sales de alquilazolinio.

25 Durante la polimerización en emulsión se puede dosificar los monómeros bien directamente en el recipiente o se puede alimentar en forma de una emulsión o miniemulsión acuosa al preparado de polimerización. Para ello se emulsionan los monómeros con uso de emulsionantes habituales ya citados en agua.

30 La polimerización se lleva a cabo a valores de pH de 2 a 9, preferiblemente en el intervalo débilmente ácido a valores de pH de 3 a 5,5. El valor del pH se puede ajustar antes o durante la polimerización con ácidos habituales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético o también con bases como sosa cáustica, potasa cáustica, amoníaco, carbonato de amonio y similares en los valores deseados. Preferiblemente se ajusta la dispersión tras finalización de la polimerización en un valor del pH entre 3 y 5,5.

35 Para separar los monómeros restantes lo más extensamente posible de la dispersión de polímero que contiene almidón se lleva a cabo normalmente una post-polimerización. A tal efecto se añade a la dispersión de polímero tras finalización de la polimerización principal un iniciador del grupo de peróxido de hidrógeno, peróxidos, hidroperóxidos y/o iniciadores azo. Es igualmente posible la combinación de iniciadores con agentes de reducción adecuados como, por ejemplo, ácido ascórbico o bisulfito de sodio. Se prefiere usar iniciadores solubles en aceite, poco solubles en agua, por ejemplo, peróxidos orgánicos como peróxido de dibenzoílo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumilo o peroxidicarbonato de bis-ciclohexilo.

40 Para la post-polimerización se calienta la mezcla de reacción, por ejemplo, hasta una temperatura que corresponde a la temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización principal o que se encuentra hasta 20° C, preferiblemente hasta 10° C por encima. La polimerización principal finaliza si se consume el iniciador de polimerización o bien la conversión de monómero llega por ejemplo a al menos 98 %, preferiblemente al menos 99,5 %. Para la post-polimerización se usa por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. La post-polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, 45 en un intervalo de temperatura de 35 a 100° C, al menos de 45 a 95° C.

Tras finalización de la polimerización se puede añadir un formador de complejos para iones metálicos pesados en una cantidad tal a la dispersión de polímero, de modo que se unen en complejos iones de metal pesado completos.

50 Las dispersiones de polímero que contienen almidón contienen partículas dispersadas con un tamaño de partícula medio de 20 a 500 nm, preferiblemente de 50 a 250 nm. El tamaño de partícula medio puede determinarse mediante los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica como, por ejemplo, espectroscopía de correlación láser, ultracentrifugación o HDF (fraccionamiento hidrodinámico). Una medida adicional para los tamaños de partícula de partículas de polímero dispersadas es el valor LD. Para la determinación del valor LD (permeabilidad de la luz) se mide respectivamente la dispersión de polímero que se investiga en dilución acuosa al 0,1 % en peso en una cubeta con una longitud de cantos de 2,5 cm con luz de longitud de onda de 600 nm y se compara con la permeabilidad correspondiente de agua en las mismas condiciones de medida. A la permeabilidad de agua se 55 asigna a este respecto 100 %. Cuanto más fina sea la dispersión, tanto mayor es el valor LD que se mide según el procedimiento descrito previamente. A partir de los valores medidos se puede calcular el tamaño de partícula medio,

véase por ejemplo, B. Verner, M. Bärta, B. Sed-läcek, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles, Prag, 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1.

El contenido de sólidos de la dispersión de polímero que contiene almidón es, por ejemplo, de 5 a 50 % en peso, y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 15 a 40 % en peso.

- 5 Las dispersiones de polímero de partícula fina, que contienen almidón descritas anteriormente se usan como agente de encolado para papel, cartón y cartón para cartonaje. Estos pueden usarse tanto como agentes de encolado en superficie como también como agentes de encolado en masa en las respectivas cantidades habituales. Se prefiere el uso como agentes de encolado en superficie. A este respecto las dispersiones de acuerdo con la invención pueden procesarse con todos los procedimientos de procesamiento adecuados en el encolado en superficie. Las dispersiones de polímero pueden aplicarse, por ejemplo, con una prensa de encolado, una prensa de película o un aplicador Gate-Roll sobre la superficie del papel que se va a encolar. Para la aplicación se añade normalmente al baño de prensa de encolado en una cantidad de 0,05 a 3 % en peso referido a la sustancia sólida y se rige por el grado de encolado deseado del papel que se va a acondicionar. Adicionalmente el baño de prensa de encolado puede contener otras sustancias como, por ejemplo, almidón, pigmentos, colorantes, abrillantadores ópticos, biocidas, endurecedores para papel, agentes de fijación, antiespumantes, agentes de retención y/o agentes deshidratantes. La cantidad de polímero que se aplica sobre la superficie de los productos de papel es, por ejemplo, de 0,005 a 1,0 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 0,01 a 0,5 g/m<sup>2</sup>. Los agentes de encolado de acuerdo con la invención presentan frente a los agentes de encolado conocidos la ventaja de que ya a bajas cantidades de aplicación dan sobre todo en papeles sin madera no pintados un mejor efecto de encolado.
- 10
- 15
- 20 La invención se aclara más detalladamente en función de los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Ejemplos

Los datos en porcentaje en los ejemplos significan porcentaje en peso, en tanto no se dependa otra cosa del contexto.

- 25 Los valores LD se determinaron en solución acuosa al 0,1 % de la dispersión en estudio con un equipo de la compañía Hach DR/2010 con una longitud de onda de 600 nm. Los tamaños de partícula se determinaron mediante un tamizador de partícula de alta resolución (HPPS) de la compañía Malvern con uso de un láser He-Ne (633 nm) con un ángulo de dispersión de 173°.

#### Ejemplo 1

- 30 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 65,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía Südstärke), 0,80 g de acetato de calcio hidratado y 380 g de agua y se calentó con agitación a 85° C. Luego se añadió 1,60 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120 L de la compañía Novo Nordisk) y se agitó el preparado a continuación durante 20 min. Se detuvo la degradación de almidón enzimática mediante adición de 4,0 g de ácido acético.
- 35

- Después se llevó a cabo la adición de 2,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso y a continuación durante 10 min la adición de 4,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 2,5 % en peso. A continuación se realizó la adición de otros 40,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 2,5 % en peso en el periodo de 120 min. Al mismo tiempo se añadieron a 85° C en el periodo de 90 min 118,0 g de estireno, 30,0 g de acrilato de t-butilo y 1,1 g de terpinoles así como paralelamente a esto 110,0 g de agua. Después se añadieron 40,0 g de agua completamente desionizada. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C, antes de enfriarse el preparado hasta 65° C. A esta temperatura se añadieron 4,0 g de hidroperóxido de terc-butilo y se agitó durante 40 minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.
- 40

- 45 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,4 % en peso, un valor LD de 57 % y un diámetro de partícula de 94 nm.

#### Ejemplo comparativo 1

- 50 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 65,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía Südstärke), 0,80 g de acetato de calcio hidratado y 380 g de agua y se calentó con agitación a 85° C. Luego se añadió 1,60 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120 L de la compañía Novo Nordisk) y se agitó el preparado a continuación durante 20 min. Se detuvo la degradación de almidón enzimática mediante adición de 4,0 g de ácido acético.

- 55 Después se llevó a cabo la adición de 2,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso y a continuación durante 10 min la adición de 4,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 2,5 % en peso. A

5 continuación se realizó la adición de otros 40,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 2,5 % en peso en el periodo de 120 min. Al mismo tiempo se añadieron a 85° C en el periodo de 90 min 118,4 g de estireno y 29,6 g de acrilato de t-butilo así como paralelamente a esto 110,0 g de agua. Después se añadieron 40,0 g de agua completamente desionizada. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C, antes de enfriarse el preparado hasta 65° C. A esta temperatura se añadieron 4,0 g de hidroperóxido de terc-butilo y se agitó durante 40 minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,03 % en peso, un valor LD de 43 % y un diámetro de partícula de 99 nm.

#### Ejemplo 2

10 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 75,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía SÜDSTÄRKE) y 370 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 0,80 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

20 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 110,0 g de estireno, 29,0 g de acrilato de t-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 0,9 g de terpinoles así como 110,0 g de agua completamente desionizada y 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG). Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidroperóxido de terc-butilo. Se agitó luego el preparado durante 40 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

25 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,11 % en peso, un valor LD de 70 % y un diámetro de partícula de 77 nm.

#### Ejemplo comparativo 2

30 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 75,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía SÜDSTÄRKE) y 370 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 0,80 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

40 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 110,0 g de estireno, 28,5 g de acrilato de t-butilo y 1,5 g de ácido acrílico así como 110,0 g de agua completamente desionizada y 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (sulfonatos de Na-alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG). Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidroperóxido de terc-butilo. Se agitó luego el preparado durante 40 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

45 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 24,99 % en peso, un valor LD de 56 % y un diámetro de partícula de 88 nm.

#### Ejemplo 3

50 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 75,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía SÜDSTÄRKE) y 370 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 0,80 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se realizó la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

55 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min.

Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 96,0 g de estireno, 43,0 g de acrilato de t-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 1,1 g de terpinoles así como de 110,0 g de agua completamente desionizada y 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG). Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 min a 85° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidropéroxido de terc-butilo. Se agitó el preparado durante 40 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25.11 % en peso, un valor LD de 75 % y un diámetro de partícula de 73 nm.

#### 10 Ejemplo comparativo 3

En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 75,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía Súdstärke) y 370 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 0,80 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 96,0 g de estireno, 42,5 g de acrilato de t-butilo y 1,5 g de ácido acrílico así como 110,0 g de agua completamente desionizada y 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG). Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidropéroxido de terc-butilo. Se agitó el preparado durante 40 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 24,51 % en peso, un valor LD de 70 % y un diámetro de partícula de 76 nm.

#### Ejemplo 4

En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 75,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía Súdstärke) y 370 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 0,80 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 50,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 150 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 93,0 g de estireno, 46,0 g de acrilato de n-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 1,0 g de terpinoles así como 110 g de agua completamente desionizada y 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG). Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 min a 85° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidropéroxido de terc-butilo. Se agitó el preparado durante 40 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,39 % en peso, un valor LD de 74 % y un diámetro de partícula de 82 nm.

#### Ejemplo comparativo 4

En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 75,0 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía Súdstärke) y 370 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 0,80 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

- Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 50,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 150 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 92,5 g de estireno, 46,0 g de acrilato de n-butilo y 1,5 g de ácido acrílico así como 110,0 g de agua completamente desionizada y 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator® K30 de la compañía Bayer AG). Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidroperóxido de terc-butilo. Se agitó el preparado durante 40 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.
- 5
- 10 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,88 % en peso, un valor LD de 75 % y un diámetro de partícula de 91 nm.

## Ejemplo 5

- En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 83,0 g de un almidón (hidroxietiléter de almidón de patata, Solfarex® A55 de la compañía Avebe) y 480 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 1,9 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect® AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.
- 15
- 20 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 86,0 g de estireno, 44,0 g de acrilato de n-butilo, 0,4 g de ácido acrílico y 0,7 g de terpinoles. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 60 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.
- 25
- Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,9 % en peso, un valor LD de 79 % y un diámetro de partícula de 72 nm.

## Ejemplo comparativo 5

- En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 83,0 g de un almidón (hidroxietiléter de almidón de patata, Solfarex® A55 de la compañía Avebe) y 480 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 1,9 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect® AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.
- 30
- 35 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 86,0 g de estireno, 44,0 g de acrilato de n-butilo y 0,4 g de ácido acrílico. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 60 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.
- 40
- Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,39 % en peso, un valor LD de 76 % y un diámetro de partícula de 70 nm.

## Ejemplo 6

- En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 68,0 g de un almidón de guisante nativo y 480 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 6,0 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect® AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.
- 45
- 50 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 93,0 g de estireno, 46,0 g de acrilato de n-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 1,1 g de terpinoles. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 60 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,79 % en peso, un valor LD de 12 % y un diámetro de partícula de 158 nm.

#### Ejemplo comparativo 6

5 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 68,0 g de un almidón de guisante nativo y 480 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 6,0 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect® AA1200L de la compañía Genencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

10 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 93,0 g de estireno, 46,0 g de acrilato de n-butilo y 1,5 g de ácido acrílico. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 60 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada.

15 A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,59 % en peso, un valor LD de 9 % y un diámetro de partícula de 167 nm.

#### Ejemplo 7

20 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 91,0 g de un almidón de tapioca aniónico (AF 382 S de la compañía Eimhaeng Modified Starch) y 400 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 4,0 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl® 120 L de la compañía Novo Nordisk) y se agitó el preparado durante 20 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

25 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 91,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 165 min. Después de 10 min se realizó la adición de monómero constituido por 85,0 g de estireno, 33,0 g de acrilato de n-butilo, 1,5 g de ácido acrílico y 1,1 g de terpinoles así como 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator® K30 de la compañía Bayer AG) y 80,0 g de agua en el periodo de 120

30 min. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 35 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidroperóxido de terc-butilo. El preparado se agitó durante 30 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 24,88 % en peso, un valor LD de 56 % y un diámetro de partícula de 115 nm.

#### 35 Ejemplo comparativo 7

En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 91,0 g de un almidón de tapioca aniónico (AF 382 S de la compañía Eimhaeng Modified Starch) y 400 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 4,0 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl® 120 L de la compañía

40 Novo Nordisk) y se agitó el preparado durante 20 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 91,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 165 min. Después de 10 min se realizó la adición de monómero constituido por 85,0 g de estireno, 33,0 g de acrilato de n-butilo y 1,5 g de ácido acrílico así como 0,5 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator® K30 de la compañía Bayer AG) y 80,0 g de agua en el periodo de 120 min. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 35 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada así como de 2,0 g de hidroperóxido de terc-butilo. El preparado se agitó durante 30 min. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

45

50 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,21 % en peso, un valor LD de 31 % y un diámetro de partícula de 125 nm.

#### Ejemplo 8

En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 83,0 g de un almidón (hidroxietiléter

de almidón de patata, Solfarex<sup>®</sup> A55 de la compañía Avebe) y 480 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 1,9 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Ge-nencor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

- 5 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 82,0 g de estireno, 44,0 g de acrilato de n-butilo, 4,0 g de ácido acrílico y 0,7 g de terpinoles. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 60 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

10 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,7 % en peso, un valor LD de 74 % y un diámetro de partícula de 81 nm.

#### Ejemplo comparativo 8

- 15 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 83,0 g de un almidón (hidroxietiléter de almidón de patata, Solfarex<sup>®</sup> A55 de la compañía Avebe) y 480 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 1,9 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Multifect<sup>®</sup> AA1200L de la compañía Genen-cor) y se agitó el preparado durante 30 min. Después se llevó a cabo la adición de 4,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

- 20 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 75,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 180 min. Igualmente se realizó al mismo tiempo en el periodo de 120 min la adición de monómero constituido por 82,0 g de estireno, 44,0 g de acrilato de n-butilo y 4,0 g de ácido acrílico. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 60 min a 80° C. Después se llevó a cabo la adición de 15,0 g de agua completamente desionizada.

- 25 A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,9 %, un valor LD de 77 % y un diámetro de partícula de 76 nm.

#### Ejemplo 9

- 30 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 59,0 g de un almidón de tapioca degradado por oxidación (de la compañía Siam Modified Starch Co., Ltd.) y 278 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 1,90 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120 L der Fa. Novo Nordisk) y se agitó el preparado durante 20 min. Después se llevó a cabo la adición de 3,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

- 35 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 51,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 165 min. Después de 10 min se realizó la adición de monómero constituido por 70,5 g de estireno, 15 g de acrilato de t-butilo, 15 g de acrilato de n-butilo, 0,8 g de terpinoles, 0,4 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG) así como 82,5 g de agua en el periodo de 120 min.

- 40 Luego se añadieron 11,3 g de agua completamente desionizada. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 min a 85° C. Se realizó a continuación la adición de 1,5 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso, y se agitó el preparado durante 30 min. A continuación se realizó el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 45 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,4 % en peso, un valor LD de 51 % y un diámetro de partícula de 120 nm.

#### Ejemplo comparativo 9

- 50 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 59,0 g de un almidón de tapioca degradado por oxidación (de la compañía Siam Modified Starch Co., Ltd.) y 278 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 1,90 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120 L de la compañía Novo Nordisk) y se agitó el preparado durante 20 min. Después se llevó a cabo la adición de 3,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

- 55 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 51,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 165 min. Después de 10 min se realizó la adición de monómero constituido por 70,5 g de estireno, 15 g de acrilato de t-butilo,

5 15 g de acrilato de n-butilo así como 0,4 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG) y 82,5 g de agua en el periodo de 120 min. Luego se añadieron 11,3 g de agua completamente desionizada. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C. Se realizó a continuación la adición de 1,5 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso, y se agitó el preparado durante 30 min. A continuación se realizó el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 26,4 % en peso, un valor LD de 56 % y un diámetro de partícula de 101 nm.

#### Ejemplo 10

10 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 54,0 g de un almidón de tapioca degradado por oxidación (de la compañía Siam Modified Starch Co., Ltd.) y 278 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 2,4 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120 L de la compañía Novo Nordisk) y se agitó el preparado durante 20 min. Después se llevó a cabo la adición de 3,0 g de una  
15 solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 51,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 165 min así como igualmente al mismo tiempo la adición de monómero constituido por 74,0 g de estireno, 7,5 g de acrilato de t-butilo, 22,5 g de acrilato de n-butilo, 1,1 g de ácido acrílico, 0,5 g de terpinoles, 0,4 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG) así como  
20 82,5 g de agua en el periodo de 120 min. Luego se añadieron 11,3 g de agua completamente desionizada. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C. Se realizó a continuación la adición de 1,5 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso, y se agitó el preparado durante 30 min. A continuación se realizó el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

25 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 25,5 % en peso, un valor LD de 61 % y un diámetro de partícula de 94 nm.

#### Ejemplo comparativo 10

30 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 54,0 g de un almidón de tapioca degradado por oxidación (de la compañía Siam Modified Starch Co., Ltd.) y 278 g de agua y se calentó con agitación a 80° C. Luego se añadieron 2,4 g de una solución de enzima al 1,0 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120 L de la compañía Novo Nordisk) y se agitó el preparado durante 20 min. Después se llevó a cabo la adición de 3,0 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 10,0 % en peso, con lo que se detuvo la degradación enzimática.

35 Se aumentó a continuación la temperatura de reacción en el periodo de 5 min hasta 85° C. Al mismo tiempo comenzó la adición de 51,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5,0 % en peso en el periodo de 165 min así como igualmente al mismo tiempo la adición de monómero de 74,0 g de estireno, 7,5 g de acrilato de t-butilo, 22,5 g de acrilato de n-butilo, 1,1 g de ácido acrílico, 0,4 g de una solución de emulsionante al 40 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator<sup>®</sup> K30 de la compañía Bayer AG) así como 82,5 g de agua en el periodo de 120 min. Luego se añadieron 11,3 g de agua completamente desionizada. Una vez se finalizó la adición de monómero, se post-polimerizó otros 30 minutos a 85° C. Se realizó a continuación la adición de 1,5 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso, y se agitó el preparado durante 30 min. A continuación se realizó el enfriamiento hasta temperatura ambiente.  
40

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 26,2 % en peso, un valor LD de 58 % y un diámetro de partícula de 90 nm.

45 Ejemplo comparativo A, que corresponde al ejemplo 5 del documento WO 07/000420 A1

En un matraz rectificado de 2 l con agitador y medición de temperatura interna se dispusieron 79,55 g de un almidón de patata aniónico (valor DS = 0,044). Se añadieron con agitación 430 g de agua desmineralizada, 2,30 g de un  $\alpha$ -amilasa (1 %) y 1,02 g de acetato de calcio hidratado al 25 %. Se calentó la mezcla hasta 85° C y se agitó durante 30 min a esta temperatura. Luego se incorporó 9,22 g de ácido acético y 2,60 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado al 10 % y se añadió luego 4,9 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 18 %.  
50

Después comenzó un aporte de monómero constituido por 124,7 g de agua desmineralizada, 0,20 g de una mezcla de sal de Na de alcanosulfonatos con una longitud de cadena media de C<sub>15</sub> (al 40 %), 2,3 g de tercdodecilmercaptano, 84,64 g de estireno, 42,32 g de acrilato de etilhexilo y 42,32 g de acrilato de terc-butilo. La duración de la adición fue de 90 min. Al mismo tiempo se comenzó una adición de 39,6 g de solución de peróxido de hidrógeno al 18 % durante un periodo de tiempo de 120 min. Se post-polimerizó la mezcla durante 30 min y luego se enfrió hasta 50° C. Luego se añadió 2,19 g de hidroperóxido de terc-butilo al 10 %, se agitó otros 30 min y se  
55

enfrió luego hasta 30° C. Luego se añadió 28,94 g de NaOH al 25 % y 100 ml de agua, con lo que se volvió neutra la dispersión.

Se obtuvo una dispersión de polímero de partícula fina con un contenido de sólidos de 25,47 % en peso y un valor LD (0,1 %) de 83 %. El tamaño de partícula medio fue de 98 nm.

5 Ejemplo comparativo B, que corresponde al ejemplo 1 del documento WO 02/14393 A1

En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 144 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía Südstärke) y 298 g de agua y se calentó con agitación en 25 min hasta 85° C. Luego se añadió 1,6 g de una solución de acetato de calcio acuosa al 25 % en peso y 10 g de una solución de enzima comercial al 1 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120L de la compañía Novo Nordisk). Después de 30 minutos se detuvo la degradación de almidón enzimática mediante adición de 16 g de ácido acético. Se añadió además 32 g de una solución de sulfato de hierro (II) acuosa al 1 % en peso.

15 La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en 85° C. A esta temperatura se incorporó en el periodo de 90 minutos una mezcla de 100 g de agua, 5 g una solución de emulsionante al 4 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator K30 de la compañía Bayer AG), 84 g de acrilato de n-butilo y 196 g de estireno. Al mismo tiempo que la adición de monómero comenzó la adición de iniciador. Dentro de los primeros 30 minutos se añadieron 40 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso. A continuación se añadieron en 75 minutos 13 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso. Después de que toda la cantidad de monómero se hubiese dosificado, se mantuvo la temperatura hasta el final de la adición de iniciador en la temperatura de polimerización. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó un valor del pH de la dispersión de 5.

Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 42 % en peso, un valor LD de 93 % y un diámetro de partícula de 88 nm.

Ejemplo comparativo C, que corresponde al ejemplo comparativo 2 del documento WO 02/14393 A1

25 En un recipiente de polimerización, que estaba equipado con agitador, condensador de reflujo, dispositivos de dosificación y equipo para el trabajo en atmósfera de nitrógeno, se dispusieron 144,5 g de un almidón degradado por oxidación con un grado de sustitución de COO<sup>-</sup> de 0,03-0,04 y un valor K de 34 (determinado según norma DIN 53726) (Amylex<sup>®</sup> 15 de la compañía Südstärke) y 330 g de agua y se calentó con agitación en 25 min hasta 85° C. Luego se añadió 1,6 g de una solución de acetato de calcio acuosa al 25 % y 20 g de una solución de enzima comercial al 1 % en peso ( $\alpha$ -amilasa, Termamyl<sup>®</sup> 120L de la compañía Novo Nordisk). Después de 30 minutos se detuvo la degradación de almidón enzimática mediante adición de 16 g de ácido acético. Se añadió además 32 g de una solución de sulfato de hierro (II) acuosa al 1 % en peso.

35 La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en 85° C. A esta temperatura se incorporó en el periodo de 90 minutos una mezcla de 100 g de agua, 5 g una solución de emulsionante al 4 % en peso (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfonatos de Na, Emulgator K30 de la compañía Bayer AG), 84 g de acrilato de n-butilo y 196 g de estireno. Al mismo tiempo que la adición de monómero comenzó la adición de iniciador. Se añadió 13 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso en 90 minutos. Tras finalizar la adición de monómeros se mantuvo la temperatura hasta el final de la adición de iniciador en la temperatura de polimerización. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó un valor del pH de la dispersión de 5.

40 Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos de 43,5 % en peso, un valor LD de 90 % y un diámetro de partícula de 119 nm.

Ejemplo comparativo D, que corresponde al ejemplo 9 del documento WO 99/42490 A1

En un matraz rectificado de 2 l con agitador y recalentamiento de camisa se dispersaron en nitrógeno 109,2 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamyl<sup>®</sup> A 4692 de la compañía Avebe) en 1062 g de agua completamente desalada y se disolvió el almidón con agitación y calentamiento a 86° C. Sucesivamente se añadieron 23,2 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 1 % y 71,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3 %, a continuación se agitó durante 15 min a 86° C. Después se dosificó en paralelo y con velocidad de dosificación constante en el periodo de 90 min las siguientes dos soluciones de dosificación: 1) mezcla de monómeros de 145,6 g de estireno, 102,8 g de acrilato de n-butilo y 85,6 g de metacrilato de metilo, así como 2) 97,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3 %. Tras finalizar la dosificación se agitó durante 15 min a 86 °C y a continuación se desactivó mediante adición de 2 g de hidroperóxido de t-butilo. Después de otros 60 min de tiempo de post-agitación a 86° C se enfrió la dispersión a temperatura ambiente, se añadió 10 g de una solución al 10 % de ácido etilendiamintetraacético (como sal tetrasódica) y se fijó con 11,4 g de una sosa cáustica al 10 % a pH 6,5.

Se filtró por un filtro de poliamida con anchura de malla de 100  $\mu\text{m}$  y se obtuvo una dispersión de partícula fina con un contenido de sólidos de 25,0 %. La extinción de una solución al 2,5 % preparada a partir de esto fue de 0,884 (660 nm, cubeta de 1 cm).

Ejemplo comparativo E, que corresponde al ejemplo 1 del documento WO 99/42490 A1

5 En un matraz rectificado de 2 l con agitador, condensador de reflujo y recalentamiento de camisa se dispersaron en nitrógeno 124,5 g de almidón de patata degradado por oxidación (Perfectamy<sup>®</sup> A 4692 de la compañía Avebe) en 985 g de agua desionizada y se disuelve con calentamiento a 86° C. Se añadió sucesivamente 42,7 g de una solución de sulfato de hierro (II) al 1 % así como 166 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3 % y se agitó durante 15 min a 86° C. Después de 15 min se dosificó simultáneamente pero por separado con velocidad de dosificación constante en el periodo de 90 min a 86° C las siguientes soluciones de dosificación: 1) una mezcla de 10 106,6 g de estireno, 80,3 g de acrilato de n-butilo y 80,3 g de acrilato de t-butilo, así como 2) 93,7 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 3 %. Tras finalizar la dosificación se agitó otros 15 min a 86° C y se añadió luego para la desactivación 2 g de hidroperóxido de t-butilo. Después de otros 60 min a 86° C se enfrió hasta temperatura ambiente, se añadió 10 g de una solución al 10 % de ácido etilendiamintetraacético como sal tetrasódica y se fijó 15 con 13 g de una sosa cáustica al 10 % un valor de pH de 6,5.

Se filtró por un paño filtrante de 100  $\mu\text{m}$  y se obtuvo una dispersión de partícula fina con un contenido de sólidos de 25,0 %. La dispersión de partícula fina mostró un contenido de monómero residual de 80 mg/kg de estireno, 90 mg/kg de acrilato de n-butilo así como 50 mg/kg de acrilato de t-butilo. El valor de enturbiamiento de una dispersión diluida al 2,5 % fue de 0,63 (660 nm, cubeta de 1 cm). El tamaño de partícula fue de 74,5 nm (determinado por 20 espectroscopía de correlación láser como se describe en el documento WO 99/42490 A1).

Ensayos de aplicación industrial de las dispersiones de polímero obtenidas según los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Se ajustó una solución acuosa de un almidón de maíz degradado a la concentración deseada. Se dosificó luego a la solución de almidón las dispersiones a ensayar de los ejemplos y ejemplo comparativo, de modo que contuviesen el 25 baño para prensa de encolado de 100 g/l de un almidón de maíz degradado así como 1 a 3 g/l de la dispersión respectiva. La mezcla de solución de almidón y dispersión de polímero se aplicó a continuación mediante una prensa de encolado sobre un papel con un gramaje de 80 g/m<sup>2</sup>, que estaba preencolada débilmente en masa con AKD (alquildiceteno), a una temperatura de 50° C. La recogida de la preparación tuvo lugar en la zona de aproximadamente 45 %. A continuación se secaron los papeles así tratados mediante secado por contacto a 90° C, 30 se aclimataron durante 24 h a 50 % de humedad ambiental y luego se sometieron a los ensayos.

Como papel de ensayo sirvió un papel preencolado débilmente con AKD, que tenía la siguiente composición: composición en fibras (80 % de células de sulfato de abedul blanqueado y 20 % de células de sulfato de pino blanqueado) con un contenido de sólidos de 19 % (Hydrocarb<sup>®</sup> 60ME de la compañía Omya).

Para la determinación del grado de encolado de los papeles encolados en superficie se determinó el valor de Cobb<sub>60</sub> según la norma DIN EN 20 535. Como valor de Cobb<sub>60</sub> se define la absorción de agua de la hoja de papel en g/m<sup>2</sup> tras un contacto de 60 s. Cuanto menor es el valor de Cobb<sub>60</sub>, tanto mejor es el efecto de encolado de la dispersión usada. El valor de HST se determinó según el ensayo de Hercules Sizing según Tappi Norm T 530. Cuanto mayor es el valor de HST, tanto mejor es el efecto de encolado de la dispersión usada. Los resultados de los ensayos se resumen en la tabla 1.

40

Tabla 1: resultados de los ensayos de aplicación industrial

Cantidad de aplicación [g/l]	Valor Cobb <sub>60</sub> [g/m <sup>2</sup> ]			Valor HST [s]		
	1	2	3	1	2	3
Ejemplo 1	69	41	27	11	81	1411
Ejemplo comparativo 1	74	57	33	3	26	160
Ejemplo 2	70	37	26	14	92	139
Ejemplo comparativo 2	79	67	56	4	16	67
Ejemplo 3	66	30	26	22	108	139
Ejemplo comparativo 3	77	59	28	7	38	88
Ejemplo 4	62	27	25	40	110	153
Ejemplo comparativo 4	72	51	30	5	51	121
Ejemplo 5	58	30	23	36	116	157
Ejemplo comparativo 5	62	32	25	21	106	153
Ejemplo 6	66	56	31	10	40	90
Ejemplo comparativo 6	68	62	53	5	18	53
Ejemplo 7	62	33	26	19	88	121
Ejemplo comparativo 7	64	56	32	8	40	115
Ejemplo 8	63	29	26	18	104	135
Ejemplo comparativo 8	61	33	27	17	78	128
Ejemplo 9	81	47	38	47	109	156
Ejemplo comparativo 9	85	58	40	31	54	77
Ejemplo 10	73	49	37	56	96	174
Ejemplo comparativo 10	67	59	39	55	85	152
Ejemplo comparativo A	73	39	32	10	70	95
Ejemplo comparativo B	73	62	37	4	18	73
Ejemplo comparativo C	78	74	71	2	4	13
Ejemplo comparativo D	74	50	34	7	52	120
Ejemplo comparativo E	70	37	31	13	91	139

5 A partir de los ejemplos de acuerdo con la invención se muestra claramente que se consigue en comparación con los ejemplos comparativos correspondientes sin reguladores de polimerización que contienen terpeno tanto un valor de Cobb<sub>60</sub> claramente menor como también un valor de HST mayor y los papeles producidos con ellos muestran por tanto un mejor efecto de encolado. Este efecto aumenta significativamente con la cantidad aplicada de dispersión de polímero respectiva. También en comparación con las dispersiones de polímero conocidas del estado de la técnica se muestra un efecto de encolado claramente mejorado.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispersiones de polímero de partícula fina que contienen almidón, que se pueden obtener mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador redox y almidón, caracterizadas por que como monómeros etilénicamente insaturados se usan
- 5 (a) del 30 al 60 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,  
 (b) del 1 al 60 % en peso de al menos un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido acrílico y/o éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido metacrílico,  
 (c) del 0 al 10 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado,  
 y como almidón
- 10 (d) del 15 al 40 % en peso de al menos un almidón degradado, que tiene un peso molecular M<sub>w</sub> de 1000 a 65000 g/mol,  
 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos el 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.
- 15 2. Dispersión de polímero de partícula fina que contiene almidón según la reivindicación 1, caracterizada por que como monómeros etilénicamente insaturados se usan
- (a) del 30 al 60 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,  
 (b) del 1 al 29 % en peso de al menos un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido acrílico y/o éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido metacrílico,
- 20 (c) del 0,1 al 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado,  
 y como almidón  
 (d) del 25 al 35 % en peso de al menos un almidón degradado, que tiene un peso molecular M<sub>w</sub> de 1000 a 65000 g/mol,  
 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos el 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.
- 25 3. Dispersión de polímero de partícula fina que contiene almidón según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que como monómeros etilénicamente insaturados se usan
- (a) del 40 al 50 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,
- 30 (b) del 5 al 25 % en peso de un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido acrílico o éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido metacrílico,  
 (c) del 0,1 al 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y como almidón  
 (d) del 25 al 35 % en peso de al menos un almidón degradado, que tiene un peso molecular M<sub>w</sub> de 2500 a 35000 g/mol,  
 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos el 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de polimerización que contiene terpeno.
- 35 4. Dispersión de polímero de partícula fina que contiene almidón según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que como monómeros etilénicamente insaturados se usan
- 40 (a) del 40 al 50 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,  
 (b) del 5 al 25 % en peso de un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido acrílico,  
 (c) del 0,1 al 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y como almidón  
 (d) del 25 al 35 % en peso de un almidón aniónico degradado, que tiene un peso molecular M<sub>w</sub> de 2500 a 35000 g/mol,

siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos el 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un monoterpeno monocíclico como regulador de polimerización.

5 5. Dispersión de polímero de partícula fina que contiene almidón según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que como monómeros etilénicamente insaturados se usan

(a) del 40 al 50 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,

(b) del 5 al 25 % en peso de un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácido acrílico,

(c) del 0,1 al 5 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y como almidón

10 (d) del 25 al 35 % en peso de un almidón aniónico degradado, que tiene un peso molecular M<sub>w</sub> de 2500 a 35000 g/mol,

siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos el 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de terpinoles como reguladores de polimerización.

15 6. Dispersión de polímero de partícula fina que contiene almidón según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se usa los reguladores de polimerización que contienen terpeno en una cantidad del 0,01 % al 10 % en peso, referido a los monómeros.

7. Dispersión de polímero de partícula fina que contiene almidón según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se usa los reguladores de polimerización que contienen terpeno en una cantidad del 0,05 % al 5 % en peso, referido a los monómeros.

20 8. Procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero de partícula fina que contiene almidón según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se usa

(a) del 30 al 60 % en peso de al menos un estireno dado el caso sustituido,

(b) del 1 al 60 % en peso de al menos un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido acrílico y/o éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácido metacrílico,

25 (c) del 0 al 10 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y

(d) del 15 al 40 % en peso de al menos un almidón degradado, que tiene un peso molecular M<sub>w</sub> de 1000 a 65000 g/mol,

30 siendo la suma (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % referida al contenido total de sólidos, polimerizado en presencia de un iniciador redox en un medio acuoso y llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos el 0,01 % en peso, referido a los monómeros usados, de al menos un regulador de un regulador de polimerización que contiene terpeno.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo en presencia del 0,05 al 5 % en peso de al menos un monoterpeno monocíclico como regulador de polimerización.

35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo en presencia del 0,05 al 5 % en peso de terpinoles como regulador de polimerización.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que a la dispersión de polímero se añade tras finalización de la polimerización principal un iniciador del grupo de peróxido de hidrógeno, peróxidos, hidroperóxidos y/o iniciadores azo y se lleva a cabo una post-polimerización.

40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que a la dispersión de polímero se añade hidroperóxido de terc-butilo para la post-polimerización.

13. Uso de la dispersión de polímero de partícula fina, que contiene almidón según las reivindicaciones 1 a 7 como agente de encolado para papel, cartón y cartón para cartoneaje.