



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 955**

51 Int. Cl.:

C08J 3/03 (2006.01)

C08F 2/10 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 20/36 (2006.01)

C08F 20/54 (2006.01)

C08F 20/56 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05715776 .0**

96 Fecha de presentación : **07.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1727853**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas, procedimiento para su producción así como su uso.**

30 Prioridad: **18.03.2004 DE 10 2004 013 750**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2011

73 Titular/es: **ASHLAND LICENSING AND
INTELLECTUAL PROPERTY L.L.C.
5200 Blazer Parkway
Dublin, Ohio 43017, US**

72 Inventor/es: **Bellmann, Susanne;
Steiner, Norbert;
Busch, Michael;
Steuck, Dev;
Schulte, Johann y
Wöbel, Wolfgang**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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 poliméricas agua en agua aniónicas, procedimiento para su producción así como su uso

- 5 La presente invención se refiere a procedimientos para producir dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas, que contienen al menos un polímero A finamente dispersado, soluble en agua y/o que puede hincharse en agua y una fase acuosa continua, que presenta al menos un dispersante B polimérico, a las dispersiones poliméricas agua en agua obtenidas de este modo y a su uso como agentes auxiliares en la producción de papel y/o como agentes de floculación en la sedimentación de sólidos.
- 10 Uno de los problemas básicos en caso de empleo de agentes de floculación poliméricos solubles en agua es que puede disolverse este agente de floculación polimérico de manera adecuada en agua, de modo que puede usarse para el fin de uso pretendido.
- 15 De ese modo se prepararon ya desde hace tiempo polímeros solubles en agua como disoluciones acuosas diluidas. En los primeros años 70 se introdujeron emulsiones agua en aceite. Con el uso de la tecnología de agua en aceite pudieron producirse polímeros de alto peso molecular que se disolvían muy rápidamente en agua, de modo que esta tecnología encontró una gran aceptación en caso de los polímeros solubles en agua producidos. Sin embargo era desventajoso en esta tecnología de agua en aceite que estas emulsiones contuvieran cantidades sustanciales de líquido de hidrocarburos en forma de aceites, cuya incorporación en sistemas, en los que se usan habitualmente polímeros solubles en agua, era sólo posible de manera condicionada.
- 20 Otro desarrollo de agentes de floculación poliméricos solubles en agua eran procedimientos para producir dispersiones de polímeros catiónicos solubles en agua. Estos polímeros se produjeron en una sal acuosa o una disolución salina, en la que el polímero era insoluble. Es desventajoso en tales procedimientos de producción descritos como por ejemplo en los documentos US 4 929 655 y 5 006 590, que estos procedimientos están limitados prácticamente a la producción de dispersiones de polímeros solubles en agua catiónicamente cargados, que presentan al menos un porcentaje de un monómero catiónico modificado de manera hidrófoba.
- 25 Por el contrario, estos procedimientos no pueden transferirse sin más a la producción de polímeros solubles en agua aniónicamente cargados que se usan habitualmente como agentes de floculación y como agentes deshidratantes y agentes auxiliares de retención en la industria papelera.
- 30 En el documento US 5 837 776 se describe un procedimiento para producir polímeros de dispersión aniónicos solubles en agua, mediante el cual se obtienen dispersiones acuosas de polímeros de adición de vinilo y alilo no iónica y aniónicamente cargados solubles en agua mediante polimerización en presencia de un agente de estabilización polimérico soluble en agua aniónicamente cargado en una disolución salina saturada a un valor de pH de 2 a 5. El contenido en sal de estas dispersiones asciende a del 5% al 40% en peso, con respecto al peso total de la dispersión, ascendiendo el porcentaje del agente de estabilización a del 0,1% al 5% en peso, con respecto al peso total de la dispersión. Estos agentes de estabilización aniónicamente cargados poliméricos presentan un peso molecular de 100.000 a 500.000 y son preferentemente polímeros y copolímeros de ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS), que está contenido en al menos el 20% en mol en los polímeros.
- 35 El documento US 6 265 477 describe una dispersión acuosa de un polímero aniónico o no iónico soluble en agua de alto peso molecular disperso, que se obtiene mediante polimerización al menos de un monómero aniónico y no iónico en presencia de un agente de estabilización polimérico soluble en agua aniónicamente cargado, que contiene del 1,25% al 20% en mol de ácido acrilamidometilpropanosulfónico y presenta un peso molecular de 100.000 a 500.000, en una disolución acuosa de una sal soluble en agua a un valor de pH superior a 5, ascendiendo el contenido en sal de estas dispersiones a del 5% al 40% en peso. El documento US 6 331 229 describe la adición de un polímero aniónico o no iónico soluble en agua de alto peso molecular a material que contiene celulosa para la producción de papel. Para obtener dispersiones agua en agua que puedan manipularse mejor, se ha descrito repetidamente la producción de dispersiones poliméricas agua en agua catiónicas en el estado de la técnica. A modo de ejemplo puede indicarse en este caso los documentos de patente WO 98114405, WO 98/31748, WO 98/31749 así como el documento EP-A-0 630 909. Es desventajoso en estas dispersiones poliméricas agua en agua que están sometidas por encima de 25°C hasta 50°C a modificaciones que tienen como consecuencia una alteración de las propiedades ventajosas de las dispersiones agua en agua y pueden conducir por ejemplo a tiempos de deshidratación prolongados. Por el contrario, las dispersiones poliméricas agua en agua producidas según el procedimiento descrito en el documento DE-A-100 61 483 presentan también tras un almacenamiento en condiciones extremas, tales como temperaturas por encima de 25°C hasta 50°C, propiedades de uso prácticamente no modificadas. La producción de estas dispersiones poliméricas agua en agua se realiza, a este respecto de manera que se someten monómeros que están dispersados en una fase acuosa, que contienen el dispersante B soluble en agua, dado el caso con la adición de una sal soluble en agua, a una polimerización por radicales y tras la
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

polimerización de la dispersión agua en agua así obtenida se añade un ácido soluble en agua. El ácido se añade en este caso en cantidades del 0,1 - 5% en peso y la sal en cantidades de hasta como máximo el 3% en peso, respectivamente con respecto a la dispersión total, añadiéndose el ácido y la sal en total en cantidades de como máximo el 5% en peso, con respecto a la dispersión total.

Sin embargo existe todavía una necesidad de dispersiones poliméricas agua en agua de alto peso molecular estables, en caso de las cuales se trata de dispersiones estables en almacenamiento, directamente dosificables, manejables, que no recurren a aceite mineral y no contienen sal o sólo cantidades bajas, que pueden usarse para la separación de sólido-líquido en los más diversos campos de aplicación, especialmente como agentes de floculación o agentes auxiliares de floculación para la sedimentación, filtración y flotación, preferentemente en la industria papelera.

Por tanto era objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento de este tipo, según el cual se obtienen dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas que presentan también tras un almacenamiento propiedades de uso prácticamente no modificadas y tienen también en medio alcalino una estabilidad frente a la hidrólisis suficiente y especialmente pueden usarse en la industria papelera en los más diversos sistemas de agentes de retención.

El objetivo se soluciona según la invención mediante el siguiente procedimiento:

Procedimiento para producir dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas, que contienen al menos un polímero A finamente dispersado, de alto peso molecular soluble en agua y/o que puede hincharse en agua y una fase acuosa continua, presentando esta fase una cantidad parcial de al menos el 5% en peso, con respecto a la dispersión total, de un dispersante B polimérico de bajo peso molecular;

en el que se dispersan monómeros o su disolución acuosa en una cantidad del 5% al 30% en peso, con respecto a la disolución total o a la dispersión total resultante, en la fase acuosa que contiene la cantidad parcial del dispersante B polimérico, y se someten a una polimerización por radicales; y tras finalizar la polimerización se diluye posteriormente la mezcla de reacción con la cantidad restante del dispersante B polimérico,

en el que

- el polímero A presenta un peso molecular promedio M_w de $> 1,0 \times 10^6$ g/mol, medido según el método GPC; y
- el dispersante B polimérico presenta un peso molecular promedio M_w de como máximo 250.000 g/mol, medido según el método GPC;

con la condición de que siempre que se use una sal en caso de la producción de la dispersión polimérica agua en agua, esta sal se añade en cantidades de hasta como máximo el 3,0% en peso, con respecto a la dispersión total.

Por dispersión polimérica agua en agua "aniónica" se entiende según la invención una dispersión polimérica agua en agua cuya carga total es negativa.

Para producir las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención se dispersan finamente los monómeros, que deben polimerizarse por radicales, preferentemente como disolución monomérica acuosa, en una fase acuosa que contiene una cantidad parcial al menos de un dispersante B polimérico.

Según la invención, estos dispersantes poliméricos tienen relativamente bajo peso molecular y presentan un peso molecular promedio M_w de como máximo 250.000, especialmente de 25.000 a 250.000 g/mol, preferentemente de 50.000 a 100.000 y de manera muy especialmente preferida 65.000 g/mol, medido según el método GPC (cromatografía de permeación en gel con ácido fórmico al 1,5% como eluyente frente a patrones de pululano).

Además, estos dispersantes poliméricos presentan al menos uno de los grupos funcionales seleccionados de grupos éter, carboxilo, sulfona, éster de sulfato, amino, amido, imido, terc-amino y/o amonio cuaternario.

A modo de ejemplo pueden mencionarse para ello derivados de celulosa, poli(acetato de vinilo), almidón, derivados de almidón, dextranos, polivinilpirrolidonas, polivinilpiridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimidas, polivinil-2-metil-succinimidas, polivinil-1,3-oxazolidon-2-as, polivinil-2-metilimidazolininas y/o sus respectivos copolímeros con ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido del ácido itacónico, ácido (met)acrílico, sales y/o ésteres del ácido (met)acrílico y/o compuestos de amida del ácido (met)acrílico.

Preferentemente se usan como dispersantes B poliméricos polímeros aniónicos que están formados de al menos el 30% en peso, preferentemente al menos el 50% en peso, de manera especialmente preferida el 100% en peso de

unidades monoméricas aniónicas, que se derivan de monómeros aniónicos tales como por ejemplo

- ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y anhídridos de ácidos carboxílicos, especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico y anhídrido maleico, ácido fumárico así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos
- ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, especialmente ácidos vinilsulfónicos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos acrlisulfónico y metacrilsulfónicos, especialmente acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos
- ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados, especialmente por ejemplo ácido vinil y alilfosfónicos así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos
- acrilamidas sulfometiladas y/o fosfonometiladas así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos.

Preferentemente se usan como dispersantes B poliméricos las sales alcalinas solubles en agua del ácido acrílico, prefiriéndose especialmente poli(acrilato de potasio) según la invención.

Para el procedimiento según la invención es esencial de la invención que en primer lugar se use únicamente una cantidad parcial del dispersante B polimérico, preferentemente del 60% al 95% en peso, con respecto a la cantidad total de dispersante, mientras que se añade la cantidad restante del dispersante B tras finalizar la polimerización y el enfriamiento de la mezcla de reacción B para la dilución posterior. Una cantidad parcial inferior al 5% en peso, con respecto a la dispersión total, no es suficiente para obtener las dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas según la invención.

En una forma de realización del procedimiento según la invención se usa al menos un dispersante B polimérico soluble en agua junto con un alcohol polifuncional soluble en agua y/o su producto de reacción con aminas grasas. A este respecto son adecuados especialmente polialquilenglicoles, preferentemente polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloque de propileno/óxido de etileno, con pesos moleculares de 50 a 50.000, preferentemente de 1.500 a 30.000, alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular como glicerina, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritritol y/o sorbitol como alcoholes solubles en agua polifuncionales y/o sus productos de reacción con aminas grasas con C₆-C₂₂ en el resto alquilo o alquileno.

La fase acuosa en la que se dispersan los monómeros, preferentemente como disolución acuosa, ha de contener una cantidad parcial suficiente de dispersante B polimérico soluble en agua y dado el caso alcohol polifuncional y/o el producto de reacción mencionado, para que permanezca dispersado el polímero A que se forma durante la polimerización y se impida un crecimiento no controlado de las partículas de polímero y/o una aglomeración de las partículas de polímero que se forman.

Preferentemente se usa el dispersante B polimérico y los componentes dispersantes adicionales existentes dado el caso en cantidades del 5% al 50% en peso, preferentemente del 5% al 30% en peso, de manera especialmente preferida del 5% al 15% en peso, con respecto a la dispersión total.

En caso del uso conjunto de componentes dispersantes solubles en agua adicionales con el dispersante B polimérico debe encontrarse una proporción en peso del dispersante B polimérico con respecto a estos componentes en el intervalo de 1,00 : 0,01. Especialmente debe mantenerse una proporción en peso de 1,00 : 0,01 a 1,00 : 0,50, preferentemente de 1,00 : 0,01 a 1,00 : 0,30.

Los monómeros, que se encuentran dispersados preferentemente de manera fina y homogénea en la fase acuosa que contiene el dispersante B polimérico, pueden comprender monómeros aniónicos, no iónicos, anfífilos etilénicamente insaturados, pero también catiónicos. Según esto ha de seleccionarse especialmente en caso de uso de monómeros catiónicos su porcentaje de modo que sea negativa la carga total de las dispersiones poliméricas agua en agua producidas según el procedimiento según la invención. Además, en caso de un porcentaje existente dado el caso de monómeros solubles en agua se selecciona éste de modo que la solubilidad en agua o la capacidad de hinchamiento en agua del polímero A obtenido tras la polimerización no se altere.

Como monómeros aniónicos pueden usarse o seleccionarse según la invención a modo de ejemplo los monómeros expuestos a continuación:

- a.) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y anhídridos de ácidos carboxílicos, especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico,

ácido fumárico así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos

b.) ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, especialmente ácidos vinilsulfónicos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos acrilsulfónicos y metacrilsulfónicos, especialmente acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos

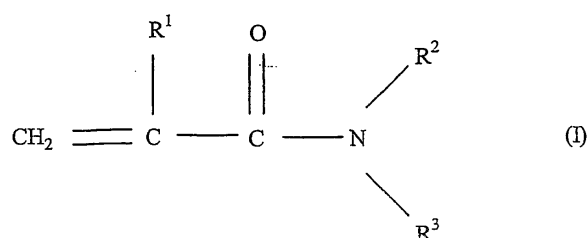
c.) ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados, especialmente por ejemplo ácido vinil y alilfosfónico así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos

d.) acrilamidas sulfometiladas y/o fosfonometiladas así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos.

Preferentemente se utilizan ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y anhídridos de ácidos carboxílicos, especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos como monómeros aniónicos, prefiriéndose especialmente las sales alcalinas solubles en agua del ácido acrílico, especialmente sus sales de sodio y potasio así como sus sales de amonio.

En caso del uso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) como monómero aniónico o sus sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua ha de observarse que cuanto mayor es el porcentaje de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico así como sus sales en la fase de alto peso molecular, es decir el polímero A, más pastosa será la dispersión según la invención, pudiendo conducir cantidades de AMPS más allá del 2% en peso, en caso de almacenamiento a temperaturas más altas, al espesamiento posterior de la dispersión.

Los monómeros no iónicos para producir el polímero A son, por ejemplo, compuestos de fórmula general (I)



en la que

R¹ representa un hidrógeno o un resto metilo, y

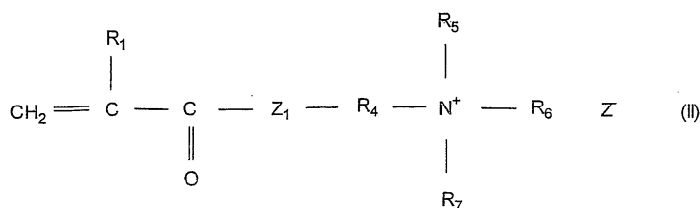
R² y R³ representan un hidrógeno o un resto metilo, y representativamente entre sí, representan hidrógeno, representativamente un resto alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 5 átomos de C. y

R^2 o R^3 de 1 a 5 átomos de C, y representan un grupo OH.

Preferentemente se usan (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida o (met)acrilamidas N,N-sustituídas, tales como N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida o N-hidroxietil(met)acrilamida.

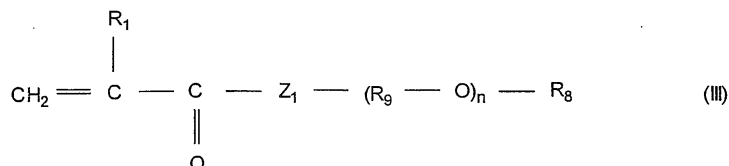
De manera ventajosa según la invención pueden usarse como monómeros no iónicos, especialmente los derivados solubles en agua o dispersables en agua del ácido acrílico y ácido metacrílico tales como por ejemplo acrilamida, metacrilamida así como acrilamidas n-alquilsustituidas, prefiriéndose muy especialmente según la invención acrilamida como monómero no iónico.

Como monómeros anfifílicos son adecuados compuestos de fórmula general (II) o (III)



en la que

Z_1 representa O, NH, NR_4 , representando R_4 alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_1 representa hidrógeno o un resto metilo,
 R_4 representa alquilenos con de 1 a 6 átomos de carbono, independientemente entre sí,
 R_5 y R_6 representan un resto alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono,
 R_7 representa un resto alquilo, arilo y/o aralquilo con de 8 a 32 átomos de carbono y
 Z^- representa halógeno, pseudohalógeno, $SO_4CH_3^-$ o acetato o

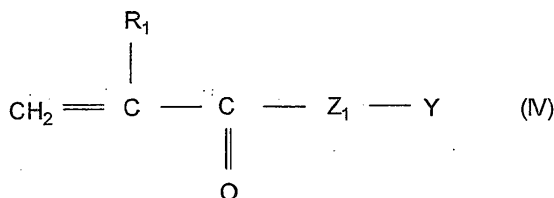


en la que

Z_1 representa O, NH, NR_4 , representando R_4 alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_1 representa hidrógeno o un resto metilo,
 R_8 representa hidrógeno, un resto alquilo, arilo y/o aralquilo con de 8 a 32 átomos de carbono,
 R_9 representa un resto alquilenos con de 2 a 6 átomos de carbono
 n representa un número entero de 1 y 50.

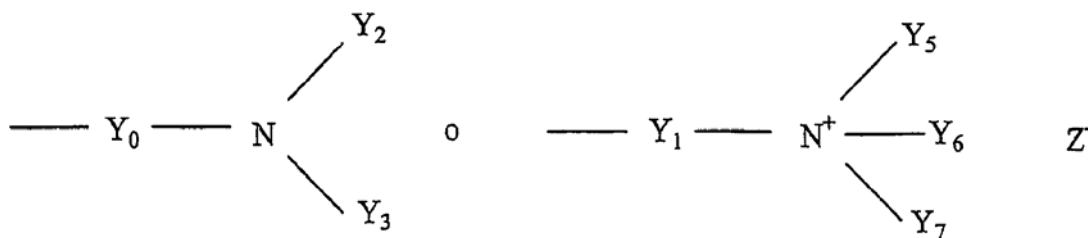
Preferentemente estos son productos de reacción de ácido (met)acrílico con polietilenglicoles (de 10 a 40 unidades de óxido de etileno), que se eterifican con alcohol graso o los correspondientes productos de reacción con (met)acrilamida.

Como monómeros catiónicos que pueden utilizarse dado el caso igualmente para producir el polímero A, cuyo uso se realiza con la premisa de que la carga total de las dispersiones poliméricas agua en agua producidas según el procedimiento según la invención sea negativa, son adecuados compuestos de fórmula general (IV)



en la que

R_1 representa hidrógeno o un resto metilo,
 Z_1 representa O, NH o NR_4 , representando R_4 un resto alquilo con de 1 a 4 átomos de C,
 Y representa uno de los grupos



en los que

Y_0 e Y_1 representan un resto alquileo o resto hidroxialquileo con de 2 a 6 átomos de C,
 $Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7$, independientemente entre sí, representan un resto alquilo con de 1 a 6 átomos de C,
 Z' representa halógeno, acetato, $SO_4CH_3^-$.

5 Preferentemente son adecuados como (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo o dialquilaminoalquil-(met)acrilamidas protonadas o cuaternizadas con de C_1 a C_3 en los grupos alquilo o alquileo, de manera especialmente preferida la sal de amonio cuaternizado con cloruro de metilo de (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminometilo, dimetilaminoetil(met)acrilamida y/o dimetilaminopropil-(met)acrilamida.

10 Para producir el polímero A se selecciona una composición de monómeros que está compuesta del 0% al 100% en peso, preferentemente del 5% al 70% en peso, de manera especialmente preferida del 5% al 40% en peso, respectivamente con respecto a la cantidad total de monómeros, de monómeros aniónicos. De manera muy especialmente preferida se utilizan para producir el polímero A una mezcla de monómeros no iónicos, 15 preferentemente acrilamida y monómeros aniónicos, especialmente ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y anhídridos de ácidos carboxílicos, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico así como las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos, prefiriéndose especialmente ácido acrílico como monómero aniónico.

20 Se prefiere también una mezcla de ácido acrílico con (met)acrilatos de alquilo y/o alquil(met)amidas.

En caso de tales composiciones de monómeros, el porcentaje de monómeros aniónicos asciende preferentemente al menos al 5% en peso.

25 Los monómeros o su disolución acuosa se dispersan en una cantidad del 5% al 30% en peso, preferentemente del 10% al 30% en peso, con respecto a la disolución total o a la dispersión total resultante, en la fase acuosa, que contiene la cantidad parcial al menos de un dispersante B. Por ejemplo, una disolución monomérica acuosa presenta una concentración del 5% al 60% en peso, preferentemente del 10% al 50% en peso, con respecto a toda la disolución monomérica acuosa. A continuación se forma por los monómeros el polímero A de alto peso molecular 30 mediante polimerización.

Los polímeros A producidos según el procedimiento según la invención son polímeros de alto peso molecular, pero sin embargo solubles en agua o que pueden hincharse en agua con un peso molecular promedio M_w , medido según el método GPC, de $> 1,0 \times 10^6$ g/mol, siendo el peso molecular promedio M_w del polímero A siempre mayor que el 35 del dispersante B polimérico.

Sin embargo, el dispersante B polimérico y el polímero A son diferentes, siendo la diferencia una consecuencia de los respectivos tamaños físicos, especialmente de los diferentes pesos moleculares y/o de la estructura química, por ejemplo mediante una composición de monómeros diferente.

40 Las dispersiones poliméricas agua en agua preferidas según la invención contienen como dispersante un acrilato de potasio o sodio con un peso molecular de aproximadamente 65.000 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel) o como componentes monoméricos para la fase de alto peso molecular, es decir el polímero A, se usan acrilamida (80% en peso), acrilato de potasio, de amonio o de sodio (20% en peso).

45 Según el procedimiento según la invención, la polimerización puede realizarse opcionalmente en presencia de una sal soluble en agua. Cuando se propone la adición de sales solubles en agua, pueden usarse especialmente sales de amonio, de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo, preferentemente sales de amonio, de sodio, de potasio, de calcio y/o de magnesio. Tales sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o un ácido orgánico, preferentemente 50 de un ácido carboxílico orgánico, ácido sulfónico, ácido fosfónico o un ácido mineral. Se prefieren las sales solubles en agua de ácidos mono, di, policarboxílicos alifáticos o aromáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, especialmente del ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido benzoico o ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. De manera especialmente preferida se utilizan como sales solubles en agua cloruro de sodio, sulfato de amonio y/o sulfato de 55 sodio.

La adición de la sal al sistema puede realizarse antes de la polimerización, durante la polimerización o tras la polimerización. Se prefiere la adición de la sal antes de la polimerización de los monómeros.

60 Siempre que se use una sal en caso de la producción de la dispersión polimérica agua en agua, se añade esta sal en cantidades hasta como máximo del 3,0% en peso, preferentemente en cantidades del 0,5% al 2,5% en peso, de manera especialmente preferida en cantidades del 0,75% al 2,0% en peso, respectivamente con respecto a la dispersión total.

Para realizar el procedimiento según la invención se prepara la fase acuosa continua disolviendo o diluyendo la cantidad parcial del dispersante B polimérico, dado el caso alcohol polifuncional y/o un correspondiente producto de reacción con aminas grasas en agua y dispersando los monómeros o su disolución acuosa según métodos de dispersión conocidos, preferentemente mediante agitación.

Los monómeros del polímero A pueden introducirse como tales directamente o preferentemente como disolución de monómeros acuosa en la fase acuosa continua.

La disolución de monómeros contiene en general del 5% al 80% en peso, preferentemente del 10% al 50% en peso, con respecto a la disolución total, de monómeros y el porcentaje restante es agua con sustancias auxiliares contenidas en la misma dado el caso, tales como por ejemplo formadores de quelatos. Para iniciar la polimerización se usan por ejemplo iniciadores radicales, los denominados iniciadores de polimerización. Preferentemente se utilizan como iniciadores radicales compuestos azoicos, tales como por ejemplo 2,2-azobisisobutironitrilo, diclorhidrato de 2,2-azobis(2-aminopropano) o preferentemente persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, dado el caso en combinación con un agente de reducción, tal como por ejemplo una amina o sulfito de sodio. La cantidad de iniciador, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse, se encuentra en general en del 10⁻³% al 1% en peso, preferentemente del 10⁻²% al 0,1% en peso. Los iniciadores pueden añadirse al inicio de la polimerización completamente o también sólo parcialmente con una dosificación posterior de la cantidad restante durante todo el transcurso de la polimerización. Del mismo modo pueden dispersarse los monómeros o la disolución de monómeros completa o parcialmente al inicio de la polimerización en la cantidad parcial del dispersante B, añadiéndose el resto de los monómeros o la disolución de monómeros en cantidades parciales dosificadas o como alimentación continua con la dispersión durante todo el transcurso de polimerización. Además es posible también realizar la producción de dispersiones agua en agua según el procedimiento del documento EP-A-0 664 302, cuya correspondiente descripción se incorpora en el presente documento como referencia. Esencialmente, en caso de este modo de procedimiento se extrae agua durante la polimerización y dado el caso se añade dispersante B polimérico.

La temperatura de polimerización asciende en general a de 0°C a 120°C, preferentemente de 30°C a 90°C. Preferentemente se realiza la polimerización de modo que el sistema se enjuaga con gas inerte y se polimeriza bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno. La conversión de polimerización o el final de la polimerización puede establecerse de manera y modo sencillo mediante la determinación del contenido en monómeros restantes. Los métodos para ello los conoce el experto.

Tras la polimerización se diluye posteriormente según la invención la mezcla de reacción con la cantidad restante del dispersante B. Es ventajoso enfriar la mezcla de reacción, preferentemente hasta $\leq 35^{\circ}\text{C}$ y con del 5% al 50%, preferentemente del 10% al 40% en peso, de manera muy especialmente preferida del 20% al 35% en peso, con respecto a la cantidad total del dispersante B. La etapa de procedimiento de la dilución posterior es obligatoriamente necesaria, dado que si no se obtendrían las dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas según la invención.

Las dispersiones poliméricas agua en agua obtenidas según la invención o el procedimiento para su producción son una alternativa ventajosa a los conocidos copolímeros de poli(acrilamida/poliacrilato) de alto peso molecular, aniónicos, que se producen o bien como granulado o bien como emulsiones líquidas de agua en aceite. Las dispersiones poliméricas agua en agua representan un sistema líquido eficaz altamente concentrado sin aceite mineral o tensioactivo que presenta una buena estabilidad en almacenamiento también a temperaturas del entorno superiores y además no es inflamable. No tiene ningún porcentaje orgánico volátil (VOC) y la necesidad de oxígeno químico o biológico es sumamente baja en comparación con las correspondientes emulsiones.

Los productos según la invención tienen una solubilidad excelente en agua y son adecuados también sin diluir para la dosificación directa en la aplicación.

Debido a estas propiedades, especialmente el hecho de que en caso de las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención se trata de dispersiones que pueden manejarse bien, que pueden dosificarse directamente, estables en almacenamiento, que no recurren a aceite mineral y no contienen sal o sólo cantidades bajas, pueden usarse ventajosamente para la separación de sólido-líquido, preferentemente en sistemas acuosos en los más diversos campos de aplicación.

Por ejemplo pueden usarse como agentes de floculación o agentes auxiliares de floculación para la sedimentación, filtración y flotación, preferentemente en caso de tratamiento de agua y agua de proceso o purificación de aguas residuales, en caso de la obtención de materia prima, especialmente de carbono, aluminio o petróleo, o como desemulsionante en caso de separación de mezclas acuosas que contienen aceite y/o grasa así como de manera especialmente preferida en la industria papelera como agentes auxiliares en caso de la producción de papel en particular en caso de suspensiones de papel catiónicas.

Además pueden emplearse las dispersiones poliméricas agua en agua en sistemas de agentes de retención tales como por ejemplo en forma de sistemas de un solo componente, sistemas de dos componentes solubles y sistemas de micropartículas. Cuál de los sistemas mencionados anteriormente va a emplearse según esto depende de diversos factores, tales como por ejemplo la composición de fibra y el tipo de material de relleno, especialmente sin embargo del tipo y de la cantidad de las impurezas contenidas en la suspensión de papel.

En los sistemas de un solo componente como los sistemas de retención más sencillos, el uso de las dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas según la invención en suspensiones de papel catiónicas produce una condensación de las sustancias grasas catiónicas de la suspensión.

Dado que un aumento de las tasas de utilización de papel reciclado de papel usado y un alto grado del cierre del circuito de agua en la producción de papel condicionan una carga de impurezas constantemente creciente, que ya no puede controlarse parcialmente con sistemas de un solo componente, se conoce dosificar dos agentes de retención distintos como el dominado sistema de dos componentes soluble. Como primer componente se usa a este respecto un polímero de bajo peso molecular y como segundo componente sigue una poliacrilamida catiónica o aniónica de alto peso molecular. Además hay sistemas en los que se mezclan previamente ambos componentes como sistema dual y se añaden juntos a la suspensión de papel.

Ventajosamente pueden dosificarse las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención no solamente solas, sino también como el denominado sistema dual (aniónico / catiónico o catiónico / aniónico) a tales suspensiones de papel. Según esto es especialmente ventajoso que las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención puedan prepararse a medida en un producto para este fin de aplicación, de modo que no tiene lugar el mezclado habitual de los componentes para el sistema dual que va a emplearse.

Con respecto al uso de las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención se añade de manera explicativa que los sistemas de micropartículas están compuestos habitualmente de dos componentes, concretamente un polímero catiónico soluble en agua y un componente de micropartícula aniónico disuelto o suspendido de manera coloidal, teniendo este último una superficie específica grande.

En caso del proceso de producción de papel se añade entonces en primer lugar el polímero catiónico, por ejemplo inmediatamente antes o después de la bomba de alimentación de pasta o antes del separador vertical. Esto produce un revestimiento parcial de la superficie de fibra y material de relleno, de manera que la carga total puede ser aún por completo negativa:

A continuación se añaden micropartículas aniónicas, debiendo estar el sitio de adición lo más cercano posible a la alimentación de pasta. Éstas reaccionan con los polímeros catiónicos acumulados en las superficies de fibra y material de relleno y forman un tipo de puente. Se obtiene un flóculo fino compacto con carácter de formación reversible.

Preferentemente pueden usarse las dispersiones agua en agua aniónicas según la invención para máquinas para la fabricación de papel, que están estipuladas para producir calidades de papel resistentes en mojado/muy aclaradas, tales como por ejemplo papel laminado, papel de etiquetas, sin embargo también parcialmente papel de pañuelo o papel especial (por ejemplo billetes). De manera ventajosa, las dispersiones agua en agua según la invención permiten, especialmente con respecto a granulados, una mejor formación de hojas.

Además se ha encontrado que el uso de las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención, especialmente en la industria papelera es sumamente económico. De ese modo obtuvo un ensayo a gran escala industrial en el que se usaron las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención como agentes de floculación en caso de la producción de papeles de etiquetas, que en caso de este uso de ensayo con un consumo de 60 kg/día de la dispersión agua en agua aniónica pudo reducirse la pérdida de sustancias a través del embudo de 8-10 t/día a < 1 t/día.

Además, las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención son muy adecuadas para el tratamiento de aguas residuales de estucado o pueden emplearse en depuradoras de fabricas con varias máquinas para la fabricación de papel, que fabrican distintos tipos de papel.

Además pueden emplearse las dispersiones poliméricas agua en agua según la invención también en el tratamiento de agua bruta (aguas superficiales).

Métodos**1. Determinación de la viscosidad de la disolución**

5 Para determinar la viscosidad de la disolución de las dispersiones agua en agua producidas según la invención se prepara una disolución al 5% de las dispersiones. Para la medición se requieren 340 g de la disolución al 5%. Para ello se dispone la cantidad necesaria de agua completamente desalada en un vaso de precipitados de 400 ml. A continuación se agita el agua dispuesta con un agitador de dedos de manera intensa, de modo que se forma un cono que llega hasta la base del vaso de precipitados. La cantidad de dispersión agua en agua necesaria para la
 10 preparación de la disolución al 5% se inyecta por medio de una jeringuilla desechable en el agua dispuesta, agitada como única dosis. La disolución se agita a continuación a 300 rpm (± 10 rpm) durante una hora. Tras un tiempo de exposición de 10 minutos se determina la viscosidad Brookfield con ayuda de un viscosímetro Brookfield RVT-DV II con un husillo 2 a una velocidad 10.

15 2. Determinación de la viscosidad de la sal

En un vaso de precipitados de 400 ml se pesan 289 g de agua completamente desalada. A continuación se agita el agua dispuesta con un agitador de dedos de manera intensa, de modo que se forma un cono que llega hasta la base del vaso de precipitados. Se inyectan 17 g de la dispersión agua en agua producida según la invención por medio de
 20 una jeringuilla desechable como dosis única en el agua dispuesta, agitada. Después de que se haya disuelto la dispersión agua en agua se espolvorean (técnicamente) 34 g de cloruro de sodio. Tras agitar durante 16 minutos con 300 rpm (± 10 rpm) se deja reposar la disolución durante otros 10 minutos. A continuación se determina la viscosidad de Brookfield con ayuda de un viscosímetro Brookfield RVT-DV II con husillo 1 a una velocidad 10.

25 Ejemplos

En los siguientes ejemplos, que deben explicar únicamente la invención, se determinaron la viscosidad de la disolución o de la sal, el valor de floculación y el efecto de deshidratación según los métodos indicados anteriormente. Por el término disolución se entiende siempre una disolución acuosa.

30

Modo de procedimiento general

A una disolución de 272,0 g de acrilamida (al 50%) y 27,4 g de ácido acrílico en agua se añaden, tras ajustar el valor de pH con una disolución de amoníaco al 25% (o dado el caso con un ácido sulfúrico al 50%), 0,5 g de dietilentriaminopentaacetato de pentasodio (al 40%), 210,0 g de un dispersante (al 37%) y dado el caso sulfato de amonio. La mezcla se pasa a un matriz de 2 litros con aparato agitador (agitador KPG) y se calienta hasta una temperatura de 40°C. Tras la liberación de oxígeno mediante purgado con nitrógeno se añadieron 91 ppm de un iniciador azoico (como disolución al 10%) y 73 ppm de un agente de oxidación (como disolución al 4%). Tras alcanzar el máximo de temperatura T_{Max} se añaden otras 364 ppm de un iniciador azoico y se deja reaccionar
 35 posteriormente a esta temperatura durante 15 min. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se diluye posteriormente la mezcla con 100 g de poli(acrilato de potasio) (al 37%).

40

El contenido en polímero de la dispersión (el 15,5% de la fase dispersa o el 10,4% del dispersante con respecto a la dispersión total) se mantiene constante independientemente de la concentración de sal y la cantidad de dispersante etc. dado el caso mediante el ajuste de la cantidad de agua.

45

Todos las indicaciones en % son en porcentajes en peso, con respecto a la dispersión total.

La viscosidad del producto 2 tras el almacenamiento a temperatura ambiente se determina tras un día.

50

Tras 5 días se evalúa el estado de las dispersiones agua en agua tras el almacenamiento a 40°C.

Se interrumpieron de manera anticipada los ensayos en los que el punto de espesamiento durante la reacción ha sido crítico para el agitador y aparato.

55

Tabla 1: Influencia de la cantidad de sal

(a pH= 6 con poli(acrilato de potasio) como dispersante)

N.º de ejemplo	(NH) ₂ SO ₄	(NH) ₂ SO ₄	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
	[g]	[%]	[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
1	0	0	14200	26600	12400	líquido	2290	720
2	5	0,45	14400	27400	13000	líquido	2240	709
3	10	0,91	15200	21200	6000	líquido	1690	610
4	16,5	1,5	15600	22000	6400	líquido	1960	710
5	22	2	16200	24800	8600	sólido en 10 días	1800	790
6	55	5	21600	37200	15600	sólido	1000	550
7	110	10	17700	30900	13200	sólido	780	560
8	165	15	77400	xxx	xxx	sólido	xxx	xxx

Resultado:

No se ve favorecida una concentración de sal elevada. En caso de una concentración de sal de aproximadamente el 0,9% al 1,5%, el comportamiento de espesamiento posterior a temperatura ambiente (Δ) es mínimo con una viscosidad de producto comparativamente baja en total. Los productos son también estables en almacenamiento a temperatura elevada.

Tabla 2: Influencia del valor del pH

(Ejemplo 11 correspondiente al ejemplo 3; el dispersante es poli(acrilato de potasio))

N.º de ejemplo	Valor de pH	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
		[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
9	3	xxx	xxx	xxx	sólido	xxx	xxx
10	5	xxx	xxx	xxx	sólido	xxx	xxx
11	6	15200	21200	6000	líquido	1690	610
12	7	18200	25400	7200	líquido	1620	610
13	9	11200	xxx	xxx	sólido	1300	490

Resultado:

La polimerización debe realizarse a un intervalo de valor de pH de 6 a 7.

Tabla 3: Influencia de la cantidad de dispersante B.

(Las cantidades de poliacrilato, en este caso poli(acrilato de potasio) en base al ejemplo 18 (correspondiente al ejemplo 3), expuestas en las instrucciones generales se variaron, Mw= 65.000 g/mol).

N.º de ejemplo	Poli(acrilato de potasio)	Poli(acrilato de potasio)	Poli(acrilato de potasio) (tras la dilución)	Poli(acrilato de potasio) (tras la dilución)	Suma de Poli(acrilato de potasio)	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
14	88,73	2,98	0	0	2,98	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
15	147,88	4,97	0	0	4,97	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
16	310	10,43	0	0	10,43	10000	xxx	xxx	xxx	xxx
17	130	4,37	180	6,04	10,42	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
18	210	7,06	100	3,36	10,42	15200	21200	líquido	1690	610

Resultado:

Las cantidades de dispersante como aditivo antes de la polimerización inferiores al 5% en peso no son suficientes, incluso cuando se diluye posteriormente aún tras finalizar la polimerización. La dilución posterior (división de la cantidad de dispersante) es obligatoriamente necesaria.

Tabla 4: Influencia del peso molecular del dispersante B

(ejemplo 19 correspondiente al ejemplo 3; el dispersante es poli(acrilato de potasio))

N.º de ejemplo	Mw de dispersante	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
		[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
19	65.000	15200	21200	6000	líquido	1690	610
20	75.000	17600	24500	6900	líquido	1400	500
21	95.000	xxx	xxx	xxx	sólido	xxx	xxx
22	130.000	xxx	xxx	xxx	sólido	xxx	xxx
23	170.000	xxx	xxx	xxx	sólido	xxx	xxx

Resultado: el intervalo de peso molecular óptimo para el dispersante B se encuentra en como máximo aproximadamente 75.000 g/mol.

Tabla 5: Variación del contraíón de la fase polimérica A dispersada

Para la neutralización se usan en lugar de amoníaco (al 25%), KOH (al 45%) así como NaOH (al 50%). Ejemplo 24 corresponde al ejemplo 3. El dispersante es poli(acrilato de potasio).

N.º de ejemplo	Contraíón de polímero A	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
		[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
24	NH ₄ ⁺	15200	21200	6000	líquido	1690	610
25	NH ₄ ⁺	17100	23300	6200	líquido	2140	740
26	K ⁺	13100	n.d.	n.d.	líquido	1400	500
27	K ⁺	12500	16600	4100	líquido	1650	750
28	Na ⁺	13400	n.d.	n.d.	líquido	1360	550
29	Na ⁺	15500	21900	6700	líquido	1600	620

Resultado: todos los contraiones pueden usarse para el polímero A.

Tabla 6: Influencia de la temperatura en la dilución posterior

5 (Ejemplo 32 correspondiente al ejemplo 3; el dispersante es poli(acrilato de potasio))

N.º de ejemplo	Temperatura de la dilución posterior	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
	[°C]	[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
30	T máx (aprox. 75°C)	21000	32700	11700	líquido	1770	650
31	45	15600	22600	7000	líquido	1620	690
32	<30	15200	21200	6000	líquido	1690	610

Resultado: de manera especialmente ventajosa tiene lugar la dilución posterior por debajo de 30°C.

10

Tabla 7: Influencia del tratamiento posterior sobre el contenido en monómeros restantes

(Ejemplos 30 a 32 correspondientes al ejemplo 3)

N.º de ejemplo	Medición	Contenido en monómeros restantes de ácido acrílico	Contenido en monómeros restantes de acrilamida
		[ppm]	[ppm]
33a	antes de tratamiento posterior	2.140	3620
33b	tras el tratamiento posterior con VA044	980	490
33c	tratamiento posterior con VA044	720	290
33d	tratamiento posterior con ABAH	830	330

15

Resultado:

Mediante un tratamiento posterior de la dispersión se reduce claramente el contenido en monómeros restantes.

20

Tabla 8: Influencia de AMPS-Na en la fase de alto peso molecular

(poli(acrilato de potasio) es el dispersante; ejemplo 36 corresponde al ejemplo 3)

N.º de ejemplo	AMPS-Na	AMPS-Na	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
	[g]	[%]	[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
36	0	0	15200	21200	6000	líquido	1690	610
37	10,2	0,93	14300	23000	8700	líquido	1860	710
38	20,4	1,85	16200	23600	7400	líquido	1900	740
39	30,6	2,78	14600	20100	5500	líquido/pastoso	1600	730
40	41	4,64	13400	17000	3600	líquido/pastoso	1370	750
41	68	6,18	8000	17700	9700	líquido/pastoso	800	560

25

Resultado:

Cuanto mayor sea el porcentaje de AMPS-Na en la fase de alto peso molecular, más pastosa será la dispersión. Las cantidades de AMPS superiores al 2% en peso conducen a un espesamiento posterior en caso de almacenamiento a temperaturas superiores.

30

Tabla 9: Influencia de los contraiones del dispersante B

(Ejemplo 42 correspondiente al ejemplo 3; Mw= 65.000 g/mol)

N.º de ejemplo	Contraión de fase de peso molecular bajo	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
		[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
42	K ⁺	15200	21200	6000	líquido	1690	610
43	Na ⁺	42000	pastosa	xxx	sólido	1630	600
44	NH ₄ ⁺	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx

Resultado: para el dispersante B, el ion K⁺ es el más adecuado como contraión**Tabla 10: Concentración del producto durante la producción (de manera análoga al documento EP 0 664 302 B1) con dilución posterior mediante el dispersante B.**

Los ejemplos 61 a 63 se produjeron tal como el ejemplo 3; sin embargo tras alcanzar el punto de espesamiento se aplica un vacío de 250 mbar y se separa por destilación agua a una temperatura de 70°C (véase la tabla 12). El aparato de reacción se distensiona a continuación hasta presión normal y se repone de manera correspondiente el dispersante B. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se trata la mezcla posteriormente tal como habitualmente.

Contenido en polímero del ejemplo 62 (el 15,5% de fase dispersa o el 12,1% de dispersante con respecto a la dispersión total)

Contenido en polímero del ejemplo 63 (el 15,5% de fase dispersa o el 13,8% de dispersante con respecto a la dispersión total)

N.º de ejemplo	Vacío	[g] H ₂ O separada por destilación	Viscosidad de producto 1, tras la producción	Viscosidad de producto 2, tras almacenamiento a TA	Δ (VP 2 – VP 1)	Almacenamiento a 40°C	Viscosidad de la disolución	Viscosidad de la sal
	[mbar]	[g]	[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
61	1020	0	15200	21200	6000	líquido	1690	610
62	250	50	7600	10800	3200	líquido	1460	540
63	250	100	4840	6280	1440	líquido	1320	530

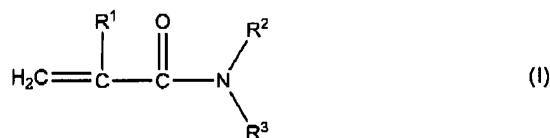
Resultado: Es ventajoso separar agua por destilación y reponer mediante el dispersante B.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir dispersiones poliméricas agua en agua aniónicas, que contienen al menos un polímero A finamente dispersado, de alto peso molecular soluble en agua y/o que puede hincharse en agua y una fase acuosa continua, presentando esta fase una cantidad parcial de al menos el 5% en peso, con respecto a la dispersión total, de un dispersante B polimérico de bajo peso molecular;
 5 en el que se dispersan monómeros o su disolución acuosa en una cantidad del 5% al 30% en peso, con respecto a la disolución total o a la dispersión total resultante, en la fase acuosa, que contiene la cantidad parcial del dispersante B polimérico y se someten a una polimerización por radicales; y tras finalizar la polimerización se diluye posteriormente la mezcla de reacción con la cantidad restante del dispersante B polimérico,
 10 en el que
 - el polímero A presenta un peso molecular promedio M_w de $> 1,0 \times 10^6$ g/mol, medido según el método GPC; y
 - el dispersante B polimérico presenta un peso molecular promedio M_w de como máximo 250.000 g/mol, medido según el método GPC;
 15 con la condición de que siempre que se use una sal en caso de la producción de la dispersión polimérica agua en agua, se añade esta sal en cantidades de hasta como máximo el 3,0% en peso con respecto a la dispersión total.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el dispersante B polimérico presenta al menos un grupo funcional seleccionado de grupos éter, carboxilo, sulfona, éster de sulfato, amino, amido, imido, terc-amino y/o amonio cuaternario.
 20
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el dispersante B polimérico es un derivado de celulosa, poli(acetato de vinilo), almidón, derivado de almidón, dextrano, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, poliamina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida, polivinil-2-metilsuccinimida, polivinil-1,3-oxazolidona-2, polivinil-2-metilimidazolina y/o sus respectivos copolímeros con ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido del ácido itacónico, ácido (met)acrílico, sales y/o ésteres del ácido (met)acrílico y/o un compuesto de amida del ácido (met)acrílico.
 25
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el dispersante B es un polímero aniónico, que está formado de al menos el 30% en peso de monómeros aniónicos.
 30
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la cantidad parcial del dispersante B en la fase acuosa asciende a del 60% al 95% en peso, con respecto a la cantidad total del dispersante B.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se usa al menos un dispersante B polimérico soluble en agua junto con al menos un alcohol polifuncional soluble en agua y/o su producto de reacción con aminas grasas.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** se usan como alcoholes polifuncionales solubles en agua polialquilenglicoles, copolímeros de bloque de propileno/óxido de etileno con pesos moleculares de 50 a 50.000, alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular y/o sus productos de reacción con aminas grasas con C_6 - C_{22} en el resto alquilo o alquilenó.
 40
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado por que** se usa el dispersante B polimérico junto con al menos un alcohol polifuncional en cantidades del 5% al 50% en peso, con respecto a la dispersión total.
 45
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado por que** la proporción en peso del dispersante B polimérico con respecto al alcohol polifuncional se encuentra en el intervalo de 1,00 : 0,01 a 1,00 : 0,5.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el polímero A está formado de monómeros aniónicos, no iónicos, anfifílicos y/o catiónicos.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** como monómeros aniónicos se usan
 55
 - a.) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos, y las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos
 - b.) ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados y/o las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos
 60
 - c.) ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados y/o las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos

d.) acrilamidas sulfometiladas y/o fosfonometiladas y/o las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio solubles en agua de los mismos.

- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** como monómeros no iónicos se usan monómeros de fórmula general (I)



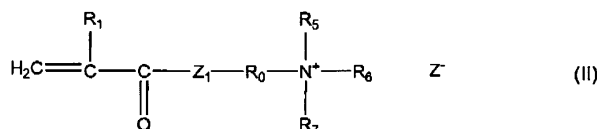
10 en la que

R^1 representa un hidrógeno o un resto metilo, y

15 R^2 y R^3 independientemente entre sí, representan hidrógeno, representan un resto alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 5 átomos de C

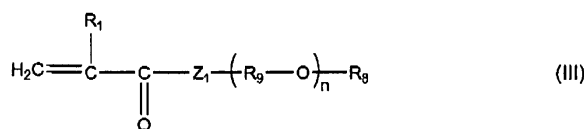
R^2 o R^3 representan un grupo OH.

- 20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** como monómeros anfífilos se usan monómeros de fórmula general (II) o (III)



en la que

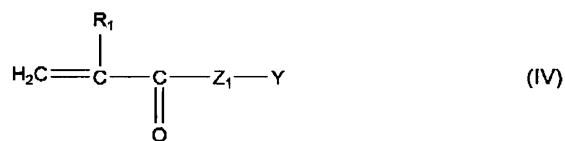
- 25 Z_1 representa O, NH, NR_4 , representando R_4 alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_1 representa hidrógeno o un resto metilo,
 R_0 representa alquileo con de 1 a 6 átomos de carbono,
 R_5 y R_6 independientemente entre sí, representan un resto alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono,
 R_7 representa un resto alquilo, arilo y/o aralquilo con de 8 a 32 átomos de carbono y
 30 Z^- representa halógeno, pseudohalógeno, SO_4CH_3^- o acetato o



en la que

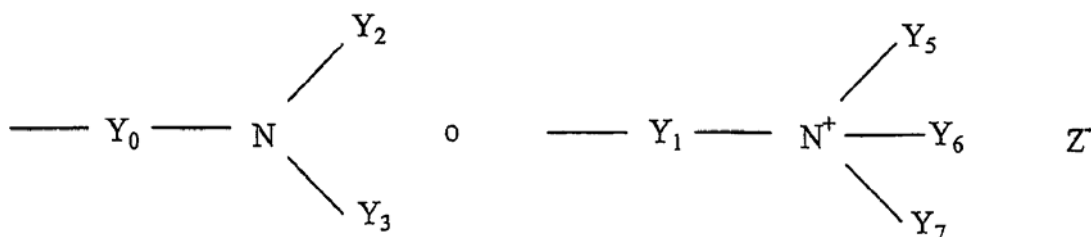
- 35 Z_1 representa O, NH, NR_4 , representando R_4 alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_1 representa hidrógeno o un resto metilo,
 R_8 representa hidrógeno, un resto alquilo, arilo y/o aralquilo con de 8 a 32 átomos de carbono,
 R_9 representa un resto alquileo con de 2 a 6 átomos de carbono,
 40 n representa un número entero de 1 a 50.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** como monómeros catiónicos se usan compuestos de fórmula general (IV)



en la que

- 5 R_1 representa hidrógeno o un resto metilo,
 Z_1 representa O, NH o NR_4 , representando R_4 un resto alquilo con de 1 a 4 átomos de C, Y representa uno de los grupos



- 10 en los que Y_0 e Y_1 representan un resto alquileo o resto hidroxialquileo con de 2 a 6 átomos de C, Y_2 , Y_3 , Y_5 , Y_6 , Y_7 , independientemente entre sí, respectivamente representan un resto alquilo con de 1 a 6 átomos de C, Z^- representa halógeno, acetato, SO_4CH_3^- .

- 15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la composición monomérica para producir el polímero A está compuesta de monómeros aniónicos en del 0% al 100% en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros.

- 20 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la polimerización se realiza en presencia de una sal en una cantidad de hasta como máximo el 3,0% en peso, con respecto a la dispersión total.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por que** la mezcla de reacción se enfría tras la polimerización y se diluye posteriormente con la cantidad restante del dispersante B.

- 25 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado por que** la mezcla de reacción se enfría hasta $\leq 35^\circ\text{C}$.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado por que** la mezcla de reacción se diluye posteriormente con del 5% al 50% en peso, con respecto a la cantidad total del dispersante B.

- 30 20. Dispersión polimérica agua en agua aniónica, que contiene al menos un polímero A finamente dispersado, de alto peso molecular soluble en agua y/o que puede hincharse en agua y una fase acuosa continua, presentando la dispersión polimérica agua en agua aniónica una cantidad total de al menos el 5% en peso, con respecto a la dispersión total, de un dispersante B polimérico de bajo peso molecular, y dado el caso una sal en cantidades de hasta como máximo el 3,0% en peso, con respecto a la dispersión total;
- 35 en la que

- el polímero A presenta un peso molecular promedio M_w de $> 1,0 \times 10^6$ g/mol, medido según el método GPC; y
 - el dispersante B polimérico presenta un peso molecular promedio M_w de como máximo 250.000 g/mol, medido según el método GPC;

que puede obtenerse según una o varias de las reivindicaciones 1 a 19.

- 45 21. Uso de la dispersión polimérica agua en agua según la reivindicación 20 en la separación de sólido-líquido en sistemas acuosos.

22. Uso de las dispersiones poliméricas agua en agua según la reivindicación 20 como agentes auxiliares en la producción de papel.

23. Uso de la dispersión polimérica agua en agua según la reivindicación 20 en sistemas de agente retención en la producción de papel.