

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 924**

51 Int. Cl.:
C08L 33/26 (2006.01)
C08F 220/60 (2006.01)
D21H 17/43 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05815497 .2**
96 Fecha de presentación: **30.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1833913**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **DISPERSIONES POLIMÉRICAS ALTAMENTE CATIONICAS, PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACIÓN Y SU USO.**

30 Prioridad:
30.12.2004 DE 102004063793

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.12.2011

73 Titular/es:
**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:
**BELLMANN, Susanne;
STEINER, Norbert;
ISSBERNER, Jörg;
BOEKEL, Christian y
WOEBEL, Wolfgang**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 369 924 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 poliméricas altamente catiónicas, procedimiento para su preparación y su uso

5 La presente invención se refiere a dispersiones poliméricas altamente catiónicas de agua en agua que contienen un polímero A finamente dividido, soluble en agua o que puede hincharse con agua, con un porcentaje de monómeros catiónicos de al menos el 55 % en peso y una fase acuosa continua que contiene un agente de dispersión polimérico catiónico B, a un procedimiento para su preparación y a su uso como adyuvante de floculación, por ejemplo en la preparación de papel o en la sedimentación de sólidos.

10 En el siguiente texto, la abreviatura (met)acril- significa acril- y metacril-, por ejemplo (met)acrilamida significa acrilamida y metacrilamida.

15 Las dispersiones poliméricas de agua en agua y su preparación se describen repetidamente en el estado de la técnica. La preparación de estas dispersiones tiene lugar por regla general de modo que se mezcla un agente de dispersión polimérico de bajo peso molecular en disolución acuosa con componentes monoméricos catiónicos y entonces se polimerizan los mismos. En este sentido esencialmente se pretende, tanto evitar problemas reológicos durante su preparación como obtener dispersiones de agua en agua más manejables.

20 Del documento WO 98/14405 se extraen dispersiones catiónicas de agua en agua, en las que la viscosidad de las dispersiones de agua en agua se generan sólo puede reducirse mediante la presencia de una mezcla de una sal aniónica, orgánica, o una cosmótrona y una caótrona durante la polimerización. A modo de ejemplo se usan dispersiones con porcentajes de monómeros catiónicos en el porcentaje de polímeros de alto peso molecular entre el 20 y el 83 % y agentes de dispersión poliméricos con pesos moleculares medios entre 180.000 y 1.500.000. A pesar de los aditivos de sal mencionados pueden aparecer, independientemente del contenido en monómeros catiónicos, con pequeñas desviaciones del contenido en sal o con pequeñas variaciones en el componente de monómero catiónico, aumentos en la viscosidad inesperadamente fuertes, que ya no pueden manejarse.

30 En el documento WO 98/31748 se describen dispersiones catiónicas de agua en agua, que contienen del 2 al 3 % en peso de aminos poliméricas de bajo peso molecular a base de un producto de condensación de diamina y epíclorhidrina como agente de dispersión polimérico. Las dispersiones son estables y pueden colarse a pesar de un porcentaje relativamente elevado de polímeros dispersados, siempre que durante la preparación se añada una sal inorgánica, soluble en agua, en cantidades de al menos el 10 % en peso y un ácido orgánico antes de la polimerización de la disolución de monómeros dispersados. Tales cantidades elevadas de sal no son aceptables para muchas aplicaciones de las dispersiones de agua en agua.

40 El documento WO 98/31749 se diferencia del documento WO 98/31748 por el uso adicional de polihidroxicompuestos durante la polimerización, por ejemplo polietilenglicol. A modo de ejemplo se utilizan además también poli-DADMAC y polidiciandiamida como dispersantes poliméricos. Las dispersiones de agua en agua obtenidas, que opcionalmente pueden contener también sales, pueden colarse, y no muestran aglomeración irreversible durante el almacenamiento. En cambio, en el caso de dilución adicional, deben diluirse más allá de un nivel determinado, de lo contrario, durante la dilución aparece un aumento elevado no deseado de la viscosidad Brookfield con respecto a la dispersión de agua en agua aún no diluida. Esto es desventajoso en cambio para la aplicación de las dispersiones de agua en agua.

45 Para la reducción de los picos de viscosidad que aparecen durante la polimerización, el documento EP-A-0 630 909 propone un procedimiento de polimerización, en el que se coloca previamente el polímero de agente de dispersión de las dispersiones de agua en agua en disolución acuosa y se dosifica una parte del monómero que va a polimerizarse a lo largo del tiempo. A pesar de estas medidas, es necesaria la adición de una sal aniónica, polivalente, para regular la viscosidad en cantidades de al menos el 15 % en peso. Se añade más sal adicionalmente para reducir la viscosidad de la dispersión de agua en agua obtenida. También en este caso, la elevada cantidad de sal lleva a que las dispersiones de agua en agua no puedan utilizarse sin problemas para todos los fines de aplicación.

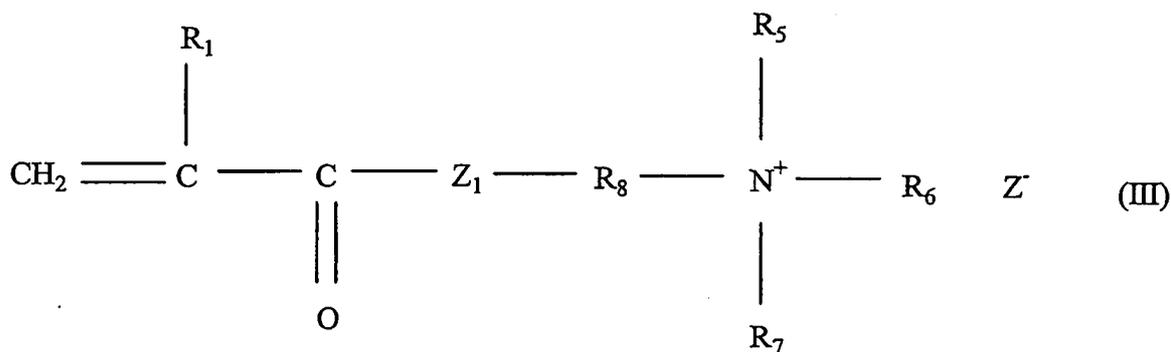
55 El documento US 6.221.957 da a conocer dispersiones catiónicas de agua en agua que contienen un agente de dispersión, un polímero y del 21 al 24 % en peso de una sal.

60 Por el documento EP 0 717 056 se conocen dispersiones catiónicas de agua en agua que contienen un agente de dispersión, un polímero y aproximadamente el 15 % en peso de una sal.

El documento EP 0 637 598 da a conocer un procedimiento para la preparación de una dispersión polimérica catiónica de agua en agua que contiene un agente de dispersión que presenta un copolímero de cloruro de dialildimetilamonio y un monómero del tipo de los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, dialquilaminoalquil(met)acrilamidas y/o ésteres alquílicos de ácido acrílico.

65 Por el documento EP 262 945 A2 se conocen adyuvantes de floculación catiónicos y procedimientos para su

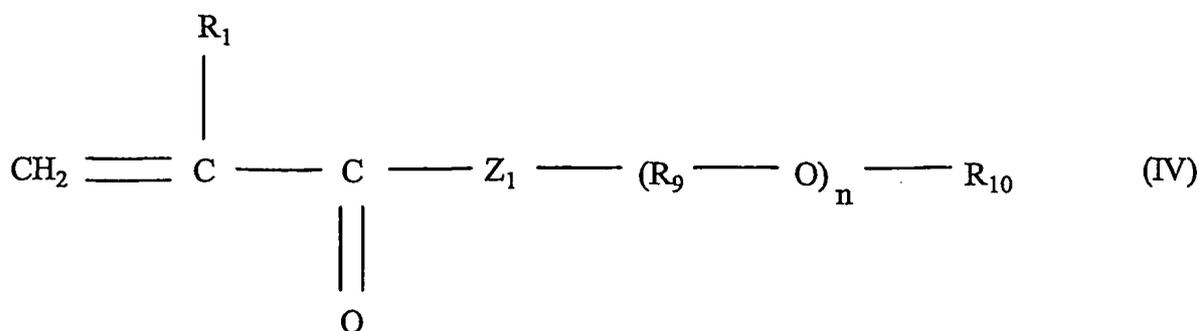
- preparación, que consisten en dos componentes poliméricos diferentes. No se generan mediante el mezclado de los componentes poliméricos, sino que se forman mediante la polimerización de monómeros catiónicos para dar un componente polimérico catiónico de alto peso molecular (floculante) en presencia de un componente polimérico catiónico de bajo peso molecular (coagulante). El coagulante presenta un peso molecular medio M_w inferior a 1 millón de g/mol. Durante esta reacción de polimerización pueden producirse reacciones de injerto en el polímero colocado previamente. Debido a su incompatibilidad con los floculantes a base de monómeros de acrilato, se usan preferiblemente los siguientes polímeros coagulantes: polímeros a partir de monómeros de alilo, especialmente polímeros de poli-DADMAC y de amina-epiclorhidrina. La razón de coagulante con respecto al componente de polielectrolito de alto peso molecular se indica con 10:1 a 1:2, preferiblemente de 5:1 a 1:1,5, es decir, en la forma de realización preferida, el porcentaje del coagulante en la mezcla polimérica asciende a del 83 al 40 % en peso. Los elevados porcentajes de coagulante originan problemas de viscosidad durante la preparación de las disoluciones de polimerización. Las propiedades de los agentes de floculación dados a conocer no cumplen los requisitos que se establecen en procesos técnicos de floculación con respecto a la rapidez y la eficacia.
- Del DE 100 61 483 A1 se extrae un procedimiento para la preparación de dispersiones de agua en agua, en el que mediante la adición de bajas cantidades de sal y de ácidos se alcanza una calidad de dispersión estable en el almacenamiento. De la solicitud no puede extraerse ningún indicio de problemas reológicos durante la preparación.
- Durante la preparación de dispersiones de agua en agua se produce con frecuencia un fuerte aumento del momento de giro en el agitador debido a espesamientos de la mezcla madre de polimerización, que ya no pueden vencerse por los agitadores de los reactores de polimerización. Con frecuencia, se observa un aumento del momento de giro sólo tras el enfriamiento de la mezcla madre de polimerización. Las mezclas madre de polimerización de este tipo dejan de ser utilizables, y deben desecharse. Del estado de la técnica no puede extraerse ninguna solución para este problema reológico para dispersiones poliméricas libres de sal o pobres en sal.
- Además, en las dispersiones de agua en agua conocidas por el estado de la técnica, en el caso de almacenamiento de mayor duración, especialmente en condiciones extremas tales como temperaturas por encima de 25 °C hasta 50 °C, pueden aparecer modificaciones, es decir efectos adversos que afectan a las propiedades ventajosas de las dispersiones de agua en agua, que llevan por ejemplo a tiempos de drenaje prolongados.
- Por tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar dispersiones poliméricas catiónicas de agua en agua pobres en sal o libres de sal, que tanto tras un almacenamiento en condiciones extremas, como a temperaturas de hasta 40 °C, presentan propiedades de uso prácticamente invariables. Además, en lo posible, la viscosidad de una disolución al 5 % no debe encontrarse por debajo de 1000 mPas y la viscosidad del producto no debe encontrarse por encima de 25.000 mPas. Preferiblemente deben alcanzarse bajos valores de monómeros residuales de por debajo de 1000 ppm. Además, las dispersiones poliméricas deben mostrar, en lo posible, un perfil de propiedades equivalente o mejorado como agente de floculación con respecto a los productos del estado de la técnica.
- Además, es un objetivo de la invención indicar un procedimiento para la preparación de las dispersiones poliméricas catiónicas de agua en agua. Este procedimiento garantizará que durante la reacción de polimerización no se produce ningún fenómeno de espesamiento reológico incontrolable, que los productos del procedimiento presentan una buena fluidez y también que durante el almacenamiento no se forman espesamientos, que presentan un bajo contenido en monómeros restantes y que satisfacen los requisitos técnicos de los agentes de floculación.
- El objetivo se soluciona proporcionando una dispersión polimérica catiónica de agua en agua que contiene un polímero catiónico A y al menos un agente de dispersión catiónico polimérico B, caracterizada por que el polímero A está formado a partir de
- a1) del 55 al 100 % en peso de monómeros catiónicos del tipo de los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y/o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizados y
 - a2) del 0 al 45 % en peso de monómeros no iónicos y presenta un peso molecular superior a 1,5 millones de g/mol; por que el agente de dispersión catiónico polimérico B está formado a partir de
 - b1) del 30 al 100 % en peso de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizadas y/o N-alquil- o N,N-dialquil(met)acrilamidas cationizadas y b2) del 0 al 70 % en peso de monómeros no iónicos y presentan un peso molecular medio M_w de más de 350.000 a 1 millón de g/mol; y por que la dispersión polimérica catiónica de agua en agua presenta un porcentaje de agua desde el 40 hasta el 90 % en peso y contiene el polímero catiónico A en cantidades desde el 30 hasta el 70 % en peso con respecto al porcentaje de polímero a partir de polímero A y agente de dispersión polimérico B.
- Se descubrió que el peso molecular del agente de dispersión catiónico B tiene una influencia esencial sobre la estabilidad y las propiedades de la dispersión polimérica catiónica de agua en agua según la invención. Los agentes de dispersión presentes en las dispersiones poliméricas de la invención con un peso molecular medio M_w de más de 350.000 a 1 millón de g/mol (medido por medio de cromatografía de permeación en gel con ácido fórmico al 1,5 % como eluyente frente a patrón de Pullulan) llevan a productos con una mayor estabilidad con respecto al comportamiento reológico durante el almacenamiento, a la viscosidad de las disoluciones de uso diluidas y a sus propiedades de almacenamiento. Preferiblemente, los agentes de dispersión poliméricos se utilizan en un intervalo



en la que

- 5 Z_1 significa O, NH, NR₄ significando R₄ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
 R_1 significa hidrógeno o un resto metilo,
 R_8 significa alquileo con 1 a 6 átomos de carbono,
 R_5 y R_6 , independientemente entre sí, significan un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,
 R_7 significa un resto alquilo, arilo y/o aralquilo con 8 a 32 átomos de carbono y
10 Z significa halógeno, pseudohalógeno, SO₄CH₃⁻ o acetato

o



15 en la que

- Z_1 significa O, NH, NR₄ significando R₄ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
 R_1 significa hidrógeno o un resto metilo,
 R_{10} significa hidrógeno, un resto alquilo, arilo y/o aralquilo con 8 a 32 átomos de carbono,
20 R_9 significa un resto alquileo con 2 a 6 átomos de carbono

y

25 n significa un número entero desde 1 y 50.

Preferiblemente son los productos de reacción de ácido (met)acrílico con polietilenglicoles (de 10 a 40 unidades de óxido de etileno), que están eterificados con alcohol graso, o los correspondientes productos de reacción con (met)acrilamida. Los constituyentes de monómeros anfífilos pueden participar en la síntesis del polímero de agente de dispersión hasta el 30 % en peso, preferiblemente hasta el 15 % en peso. En cualquier caso ha de prestarse atención a que se seleccione un porcentaje opcionalmente insoluble en agua en los monómeros anfífilos etilénicamente insaturados, de modo que no se perjudique la solubilidad en agua o la capacidad de hincharse con el agua del polímero A obtenido tras la polimerización.

35 El agente de dispersión polimérico B y el polímero A son diferentes, pudiendo darse la diferencia por magnitudes físicas, tales como diferentes pesos moleculares y/o estructura química, tal como diferente composición polimérica.

El polímero catiónico A de la dispersión polimérica catiónica de agua en agua según la invención está compuesto o bien completamente por unidades monoméricas catiónicas o bien en combinación con monómeros no iónicos y opcionalmente anfífilos.

40

Como monómeros catiónicos para la preparación de los polímeros A son adecuados (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizados con de 1 a 6 átomos de C en el resto alquilo o alquileno.

5 Preferiblemente, como dialquilaminoalquil-(met)acrilatos o -(met)acrilamidas protonados o cuaternizados con 1 a 3 átomos de C en los grupos alquilo o alquileno, son adecuados de manera especialmente preferible la sal de amonio cuaternizada 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
10 dimetilaminoetil(met)acrilamida y/ o dimetilaminopropil-(met)acrilamida. Preferiblemente se utilizan acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminopropilacrilamida, siendo especialmente preferible acrilato de dimetilaminoetilo.

15 Los monómeros básicos se utilizan de forma neutralizada o cuaternizada con ácidos minerales o ácidos orgánicos, efectuándose la cuaternización preferiblemente con sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. En una forma de realización preferida se usan los monómeros cuaternizados con cloruro de metilo o cloruro de bencilo.

20 Preferiblemente, para el polímero A se selecciona una composición monomérica, que consiste en del 55 al 100 % en peso, preferiblemente en del 60 al 100 % en peso y de manera muy especialmente preferible del 61 al 95 % en peso en cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros, monómeros catiónicos.

25 Como elementos constructivos no iónicos o anfífilos del polímero catiónico A se tienen en cuenta los mismos compuestos monoméricos que se describían para la composición del agente de dispersión polimérico B. El porcentaje de monómeros no iónicos en el polímero A asciende a del 0 al 45 % en peso, preferiblemente del 0 al 40 % en peso y de manera especialmente preferible del 5 al 39 % en peso. El porcentaje de los monómeros anfífilos en el polímero A asciende a del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 15 % en peso.

30 De manera muy especialmente preferible el polímero A consiste en una mezcla de monómeros no iónicos, preferiblemente acrilamida y monómeros catiónicos, preferiblemente (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y/o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, que están cuaternizados.

Los polímeros A contenidos en la dispersión polimérica de agua en agua según la invención son polímeros de alto peso molecular, pero no obstante solubles en agua o pueden hincharse con agua, con un peso molecular medio Mw, medido según el método de CPG, de $M_w > 1,5 \times 10^6$ g/mol.

35 Las dispersiones poliméricas de agua en agua según la invención contienen el polímero A catiónico de alto peso molecular en cantidades desde el 30 hasta el 70 % en peso, preferiblemente desde el 40 hasta el 60 % en peso con respecto al porcentaje de polímero a partir de polímero A y agente de dispersión polimérico B.

40 Las dispersiones poliméricas de agua en agua según la invención contienen un porcentaje de agua desde el 40 hasta el 90 % en peso, preferiblemente desde el 50 hasta el 80 % en peso.

45 Para las dispersiones poliméricas según la invención se determinó que un contenido en sólidos creciente o un porcentaje de monómeros catiónicos creciente en el polímero A, es ventajosa la utilización de cantidades crecientes de polímero de agente de dispersión B.

50 Con el uso conjunto de otros componentes de agentes de dispersión solubles en agua junto con el agente de dispersión polimérico B debería mantenerse una razón en peso del agente de dispersión polimérico B con respecto a estos componentes de desde 1:0,01 hasta 0,5, preferiblemente de 1:0,01 a 0,3. A modo de ejemplo han de mencionarse como agentes de dispersión adicionales derivados de celulosa, poli(acetatos de vinilo), almidón, derivados de almidón, dextrano, polivinilpirrolidona, polivinilpiridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimidas, polivinil-2-metilsuccinimidas, polivinil-1,3-oxazolidon-2-as, polivinil-2-metilimidazolas y/o sus copolímeros respectivos con ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido (met)acrílico, sales del ácido (met)acrílico y/o compuestos de amida del ácido (met)acrílico.

55 Opcionalmente, las dispersiones poliméricas de agua en agua según la invención pueden contener otros constituyentes adicionales, por ejemplo en forma de ácidos y/o sales. El ácido puede estar presente en cantidades desde el 0,1 - 3 % en peso, la sal en cantidades desde el 0,1 hasta como máximo el 3 % en peso, en cada caso con respecto a la dispersión total, y el ácido y la sal en total en cantidades de como máximo el 5 % en peso, preferiblemente el 4 % en peso, con respecto a la dispersión total.

60 Pueden estar presentes ácidos orgánicos y/o ácidos inorgánicos solubles en agua. Como ácidos orgánicos solubles en agua son adecuados especialmente ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos, preferiblemente ácidos mono-, di-, poli-carboxílicos alifáticos o aromáticos y/o ácidos hidroxicarboxílicos, preferiblemente ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico, de manera muy especialmente preferible ácido cítrico, ácido adípico y/o ácido benzoico. Como ácidos inorgánicos son adecuados ácidos minerales solubles en agua,
65

preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Se prefieren muy especialmente ácido cítrico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico.

5 Como sal soluble en agua pueden utilizarse sales de amonio, de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo, preferiblemente sales de amonio, de sodio, de potasio, de calcio y/o de magnesio. Tales sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, preferiblemente de un ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico orgánico o de un ácido mineral. Preferiblemente, las sales solubles en agua son sales de un ácido mono-, di-, policarboxílico alifático o aromático, de un ácido hidroxicarboxílico, preferiblemente del ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico
10 o ácido benzoico o ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. De manera muy especialmente preferible, como sales solubles en agua se utilizan cloruro de sodio, sulfato de amonio y/o sulfato de sodio. Las sales pueden añadirse antes, durante o después de la polimerización, preferiblemente, la polimerización se realiza en presencia de una sal soluble en agua.

15 Las dispersiones poliméricas de agua en agua pueden contener también alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con aminas grasas en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferiblemente hasta el 15 % en peso y de manera especialmente preferible hasta el 10 % en peso con respecto al agente de dispersión B. En este sentido son adecuados especialmente polialquilenglicoles, preferiblemente polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloque de propileno/óxido de etileno, con pesos moleculares de desde 50 hasta
20 50.000, preferiblemente de 1.500 a 30.000, alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular tales como glicerina, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritrita 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.

25 Otro objeto de la invención es indicar un procedimiento de polimerización para la preparación de las dispersiones poliméricas de agua en agua según la invención. Según la invención, la preparación de dispersiones poliméricas de agua en agua a partir de un polímero catiónico A y al menos un agente de dispersión catiónico polimérico B está caracterizada por que en un reactor de polimerización se combinan

- 30 - una disolución acuosa de un agente de dispersión catiónico polimérico B con un peso molecular medio Mw de más de 350.000 a 1 millón de g/mol y sintetizado a partir de b1) del 30 al 100 % en peso de dialquilaminoalquil(met) acrilamidas cationizadas y/o N-alkuil- o N,N-dialquil(met)acrilamidas cationizadas y b2) del 0 al 70 % en peso de monómeros no iónicos con
- una mezcla monomérica a partir de a1) del 55 al 100 % en peso de (met)acrilatos de mono- y/o
35 dialquilaminoalquilo y/o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizados y a2) del 0 al 45 % en peso de monómeros no iónicos y
- con la adición de iniciadores de radicales se realiza una polimerización por radicales de la mezcla monomérica, y caracterizada por que las dispersiones poliméricas catiónicas de agua en agua presentan un porcentaje de
40 agua desde el 40 hasta el 90 % en peso y contienen el polímero catiónico A con un peso molecular superior a 1,5 millones de g/mol en cantidades desde el 30 hasta el 70 % en peso con respecto al porcentaje de polímero a partir de polímero A y agente de dispersión polimérico B.

45 Con el procedimiento de la invención es posible garantizar dispersiones poliméricas de agua en agua con un porcentaje catiónico de desde el 55 hasta el 100 % en peso en el porcentaje de polímero de alto peso molecular evitando problemas reológicos y conferir a las dispersiones poliméricas propiedades extraordinariamente estables con respecto al almacenamiento y obtener viscosidades en disolución y propiedades de aplicación ventajosas.

50 Para la realización del procedimiento según la invención, la fase acuosa continua se produce con el agente de dispersión polimérico B, y opcionalmente otros aditivos tales como por ejemplo sales, ácidos o alcoholes polifuncionales mediante la distribución de los monómeros o su disolución acuosa según métodos de distribución conocidos, preferiblemente mediante agitación.

55 La fase acuosa, en la que se distribuyen los monómeros, preferiblemente como disolución acuosa, debe contener agente de dispersión polimérico B soluble en agua suficiente, para que el polímero A que se forma durante la polimerización permanezca distribuido, se impida un crecimiento incontrolado de las partículas poliméricas y/o una aglomeración de las partículas poliméricas que se forman. Preferiblemente, el agente de dispersión polimérico B se utiliza en forma de una disolución acuosa a del 20 % en peso al 80 % en peso, de manera especialmente preferible del 30 % en peso al 50 % en peso.

60 Los monómeros se distribuyen, con respecto a la disolución total o a la dispersión total resultante, en una cantidad de desde el 5 hasta el 60 % en peso, preferiblemente del 10 al 50 % en peso en la fase acuosa, que contiene al menos un agente de dispersión B. A partir de los monómeros se forma mediante polimerización el polímero A de alto peso molecular.

65 Con el uso conjunto de otros componentes de agente de dispersión solubles en agua con el agente de dispersión polimérico B se disuelven los distintos agentes de dispersión o bien juntos en la fase acuosa, o bien en una forma de realización preferida se disuelven previamente por separado y después se combinan dando una única disolución. La

razón en peso del agente de dispersión polimérico B con respecto a estos componentes adicionales asciende a de 1:0,01 a 0,5, preferiblemente de 1:0,01 a 0,3.

5 Los monómeros del polímero A que va a formarse pueden agregarse como tal directamente en la fase acuosa continua, en la que se encuentra el agente de dispersión polimérico, o preferiblemente como disolución monomérica acuosa. Igualmente, los monómeros o la disolución monomérica puede distribuirse completa o parcialmente al inicio de la polimerización en el agente de dispersión B, añadiéndose el resto de los monómeros o de la disolución monomérica en cantidades parciales dosificadas o como alimentación continua con distribución a lo largo de todo el transcurso de la polimerización.

10 Para empezar la polimerización se usan por ejemplo iniciadores de radicales, los denominados iniciadores de polimerización. Preferiblemente se utilizan como iniciadores de radicales azocompuestos, tales como por ejemplo 2,2-azobisisobutironitrilo, diclorhidrato de 2,2-azobis(2-aminopropano) o preferiblemente persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, opcionalmente 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, preferiblemente 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 a lo largo de todo el transcurso de la polimerización. En una forma de realización preferida se polimerización se empieza por un sistema de iniciador redox y tras alcanzar el máximo de temperatura se continúa hasta el descenso del contenido en monómeros restantes con un iniciador azo.

20 En una forma de realización ventajosa adicional, después de terminar la reacción de polimerización exotérmica, es decir, tras el máximo de temperatura con una adición de iniciador redox secundaria, se reducen adicionalmente el contenido en monómeros restantes.

25 En una forma de realización ventajosa adicional de la invención, durante la polimerización se dosifican tanto la disolución monomérica como la disolución de agente de dispersión en el reactor de polimerización. Por lo general se coloca previamente una parte, por ejemplo del 10 al 20 % de la disolución monomérica y la disolución de agente de dispersión. Tras la iniciación de la polimerización tiene lugar la dosificación mencionada anteriormente, que opcionalmente va acompañada de una dosificación adicional del iniciador de polimerización.

30 Además también es posible realizar la preparación de las dispersiones de agua en agua según el procedimiento del documento EP-A-0 664 302, cuya descripción correspondiente se incorpora al presente documento como referencia. Esencialmente, en este modo de procedimiento se extrae agua durante la polimerización y opcionalmente se añade agente de dispersión polimérico B.

35 La temperatura de polimerización asciende en general a de 0 a 120 °C, preferiblemente de 30 a 90 °C. Preferiblemente la polimerización se realiza de modo que el sistema se lava con gas inerte y se polimeriza bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo atmósfera de nitrógeno. La conversión por polimerización o el final de la polimerización puede determinarse de manera sencilla mediante la determinación del contenido en monómeros restantes. Los métodos para ello son conocidos por el experto.

40 Tras la polimerización puede ser ventajoso enfriar la mezcla de reacción antes de que se añadan opcionalmente otros aditivos, tales como por ejemplo sales o ácidos, preferiblemente con agitación de la dispersión.

45 Siempre que esté prevista una adición de ácido, ésta se añade en cantidades de desde el 0,1 al 3 % en peso, con respecto a la dispersión total. La adición puede tener lugar tanto antes, durante como después de polimerización. Se prefiere la adición tras la polimerización. En una forma de realización ventajosa, los polímeros presentan tras la adición del componente de ácido un valor de pH tras la dilución hasta una disolución al 5 % de desde 3 hasta 4.

50 Siempre que se utilice una sal en la preparación de la dispersión polimérica de agua en agua, esta sal se añade preferiblemente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 3,0 % en peso, con respecto a la dispersión total. La sal puede añadirse tanto antes, durante o después de la polimerización. Se prefiere la adición antes de la polimerización. A este respecto, las cantidades de ácido soluble en agua añadido y la sal soluble en agua opcionalmente añadida, asciende preferiblemente como máximo al 5 % en peso, preferiblemente al 4 % en peso, con respecto a la dispersión total.

55 Siempre que el agente de dispersión polimérico B se utilice junto con un alcohol polifuncional soluble en agua y/o su producto de reacción con aminas grasas, su adición tiene lugar en la disolución acuosa del agente de dispersión polimérico B antes de la polimerización.

60 Los polímeros A preparados según el procedimiento según la invención son polímeros de alto peso molecular, pero no obstante solubles en agua o que pueden hincharse con agua. El peso molecular medio M_w de la mezcla polimérica presente la dispersión polimérica a partir de polímero A y agente de dispersión polimérico B se encuentra, medido según el método de CPG, en un intervalo superior a $1,5 \times 10^6$ g/mol.

Las dispersiones poliméricas de agua en agua que pueden obtenerse según la invención tienen la ventaja inesperada de que no sólo tras su preparación, es decir sin almacenamiento considerable, opcionalmente tras la dilución con agua, son excelentes agentes de floculación en la sedimentación de sólidos, preferiblemente en el tratamiento del agua y aguas de proceso o depuración de aguas residuales o en la obtención de materias primas, preferiblemente de carbón, aluminio o petróleo, adyuvantes en la preparación de papel o desemulsionantes en la separación de mezclas acuosas que contienen aceite y/o grasa, excelentes espesantes, agentes de retención y de drenaje en la preparación de papel y/o aditivos para productos fitosanitarios opcionalmente junto con otras sustancias biológicamente activas o agentes antierosión. Las dispersiones de agua en agua que pueden obtenerse según la invención también muestran esta magnífica eficacia durante un almacenamiento de mayor duración en condiciones extremas, tales como por ejemplo temperatura elevada, es decir temperaturas de más de 25 °C hasta como máximo 50 °C, prácticamente invariable. Esta capacidad de conservar la calidad de las dispersiones que pueden obtenerse según la invención es un requisito hasta ahora sin cumplir de la industria que las aplica y entre otras cosas, irrenunciable, siempre que estas dispersiones deban utilizarse o transportarse en regiones con condiciones climáticas extremas.

Métodos de determinación

Viscosidad en disolución:

Para la determinación de la viscosidad en disolución de las dispersiones de agua en agua preparadas según la invención se prepara una disolución al 5 %. Para la medición se necesitan 340 g de la disolución al 5 %. Para ello se coloca previamente la cantidad necesaria de agua desionizada en un vaso de precipitados de 400 ml. A continuación se agita el agua colocada previamente con un agitador de rastrillo tan intensamente que se forma un cono que llega hasta el fondo del vaso de precipitados. La cantidad de dispersión de agua en agua necesaria para la preparación de la disolución al 5 % se pulveriza como dosis individual por medio de un pulverizador de un solo uso en el agua colocada previamente, con agitación. La disolución se agita a continuación a 300 rpm (± 10 rpm) durante una hora. Tras una duración de 10 minutos se determina la viscosidad Brookfield con ayuda de un viscosímetro Brookfield RVT-DV II con un husillo 2 a velocidad 10.

Viscosidad en sal:

En un vaso de precipitados de 400 ml se pesan 289 g de agua desionizada. A continuación se agita el agua colocada previamente con un agitador de rastrillo tan intensamente que se forma un cono que llega hasta el fondo del vaso de precipitados. Se pulverizan como dosis individual 17 g de la dispersión de agua en agua preparada según la invención por medio de un pulverizador de un solo uso en el agua colocada previamente, con agitación. Después de que la dispersión de agua en agua se haya disuelto, se esparcen 34 g de cloruro de sodio (técnico). Tras 16 minutos de agitación con 300 rpm (± 10 rpm) se deja reposar la disolución durante otros 10 minutos. A continuación se determina la viscosidad Brookfield con ayuda de un viscosímetro Brookfield RVT-DV II con husillo 1 a velocidad 10.

Ejemplos

Todos los agentes de dispersión poliméricos usados en los ejemplos se utilizan en forma de una disolución al 40 % en peso.

Ejemplos B1, B2 y ejemplos de comparación V1 a V3 (todos con un porcentaje de monómeros catiónicos del 70 % en peso en el polímero A)

A una disolución de 108 g de acrilamida (al 50 %), 234 de agua, 9,8 g de sulfato de amonio, 2 g de Versenex 80 (al 5 %), 158 g de cloruro de metilacrilato de trimetilamonio (al 80 %) se le añaden 450 g de agente de dispersión (poli-cloruro de trimetilamonio-propilacrilamida). Se agrega la mezcla en un matraz de 2 litros con agitador KPG y se calienta hasta 35 °C de temperatura inicial. Tras la liberación de oxígeno mediante purga de nitrógeno se añaden 50 ppm de disulfito de sodio, 50 ppm de peroxodisulfato de sodio y 5 ppm de hidroperóxido de terc-butilo. Tras alcanzar el máximo de temperatura se le agrega de nuevo iniciador (400 ppm de ABAH) y se deja reaccionar posteriormente a esta temperatura durante 15 min. Ahora se introducen otros 5 g de ácido cítrico. El producto acabado se enfría y se envasa. La sustancia activa asciende al 37 %.

El ejemplo de comparación V3 se produce apoyándose en el ejemplo B1, en el que sin embargo se usó un agente de dispersión polimérico a partir de acrilato de dimetilaminoetilo cationizado (Polyadame-Quat.).

En la siguiente tabla 1 se representan los resultados del ensayo para agentes de dispersión con diferentes pesos moleculares medios (MW)

Tabla 1

Ej.	MW de agente de dispersión. [g/mol]	Momento de giro máximo durante la polim. [N cm]	Momento de giro tras enfriar [N cm]	Viscosidad del producto [mPas]	Viscosidad de disolución al 5 % [mPas]	Viscosidad de disolución de sal [mPas]
V1	235.000	53	29,5	solidificado		
V2	280.000	37	27	solidificado		
B1	530.000	16,4	35	17.400	1.260	168
B2	580.000	19,2	40	19.000	1.060	140
V3	500.000	> 50	solidificado			

El contenido en monómeros restantes de B1 asciende a 380 ppm de acrilamida.

5

Ejemplos de aplicación técnica

Determinación de la velocidad de drenaje de una suspensión de pulpa de papel

10 Con el aparato DFS 03 de la empresa BTG Mütek se determina la velocidad de drenaje en función del tiempo mediante la adición de las dispersiones poliméricas según la invención a dispersiones de pulpa de papel definidas.

15 Para ello se ajustan las dispersiones poliméricas según la invención con agua desionizada hasta una concentración del 0,1 %. Se diluyen 300 g de una suspensión de pulpa de papel reciclado convencional al 1 % (15 % de ceniza, 57 °SR*) con agua corriente hasta 1000 ml en el vaso graduado de molienda Schopper-Riegler. Los ensayos de drenaje se realizan con 3 concentraciones distintas de la dispersión polimérica según la invención (400/800/1200 g/l). En total la mezcla de pulpa-agua se mantiene 25 s a 600 min⁻¹, tras los primeros 10 s se dosifica la dispersión según la invención diluida. Se drena en el plazo de 60 s pero como máximo 500 g. En la siguiente tabla pueden leerse los tiempos de drenaje para 500 g para distintas dispersiones poliméricas y concentraciones de uso.

20 *: El estado de la materia respectivo durante la molienda se expresa mediante el grado de molienda en °SR (grado Schopper-Riegler).

Tabla 2

Polímero-Ejemplo	Concentración [g/l]	Tiempo de drenaje [s]
B1	400/800/1200	24/17/16,5

25

Determinación de la retención y de la retención de ceniza

Con el aparato DFS 03 de la empresa BTG Mütek se determina la retención mediante la adición de dispersiones poliméricas según la invención a suspensiones de pulpa de papel definidas.

30

35 Para ello se ajustan las dispersiones poliméricas según la invención con agua desionizada hasta una concentración del 0,1 % en peso. Se diluyen 500 g de una suspensión de pulpa de papel reciclado convencional al 1 % con agua del grifo hasta 1000 ml en el vaso graduado de molienda Schopper-Riegler. Los ensayos de retención se realizan con 3 concentraciones distintas de la dispersión polimérica según la invención (400/800/1200 g/l). En total, la mezcla de pulpa-agua se mantiene durante 25 s a 600 min⁻¹, tras los primeros 10 s se dosifica la dispersión polimérica diluida y tras otros 15 s se extrae el filtrado de retención, se agrega a través de un filtro de banda negra y se seca durante 1 h a 105 °C hasta que la masa sea constante. Para la determinación de la retención de ceniza se calcina a 550 °C durante 2 h y entonces se vuelve a pesar.

40

$$\% \text{ De Retención} = \frac{A_{\text{alimentación SD}} - \text{Salida SD}}{A_{\text{alimentación SD}}} \times 100$$

$$\% \text{ De Retención de ceniza} = \left(1 - \frac{\text{Salida SD} \times \% \text{ de Salida de ceniza}}{A_{\text{alimentación SD}} \times \% \text{ de Alimentación de ceniza}} \right) \times 100$$

45

Alimentación SD: Densidad de la pulpa en la alimentación (suspensión de pulpa) en % en peso
 Salida SD: Densidad de la pulpa en el filtrado (agua blanca) en % en peso
 Salida de ceniza: Residuo de calcinación mineral porcentual en % en peso del filtrado (agua blanca)
 Alimentación de ceniza: Residuo de calcinación mineral porcentual en % en peso de la alimentación (suspensión de pulpa)

Tabla 3

400 g/l		
Polímero-Ej.	% De retención	% De retención de ceniza
B1	88,13	75,84

Tabla 4

800 g/l		
Polímero-Ej.	% De retención	% De retención de ceniza
B1	90,24	80,28

Tabla 5

1200 g/l		
Polímero-Ej.	% De retención	% De retención de ceniza
B1	91,21	85,13

5

10 **Determinación del tiempo de drenaje de una suspensión de pulpa de papel con valoración simultánea de formación (permeabilidad) y enturbiamiento**

15 Con el aparato Dynamic Drainage Analyser (DDA) de la empresa AB Akribi Kemikonsulter se calcula el tiempo de drenaje con la adición de las dispersiones poliméricas según la invención a suspensiones de pulpa de papel definidas con vacío. La medición del enturbiamiento así como la permeabilidad tiene lugar, que permite conclusiones sobre la formación de la suspensión de pulpa de papel drenada.

20 Para ello se colocan previamente 500 ml de una suspensión de pulpa de papel al 1 % en el recipiente agitador, se añade el producto según la invención según el ejemplo 2, se agita durante 10 segundos a 600 r/min y a continuación se drena a un vacío de 500 mbar a través de un tamiz. El aparato muestra el tiempo de drenaje en segundos y la permeabilidad en milibares. Se recoge el filtrado y se determina el enturbiamiento por separado.

25 En el sistema doble se añadieron 6 kg/t de Polymin® SK y se sometió a cizalladura durante 15 segundos a 1200 r/min. A continuación tiene lugar la adición de 0,6 kg/t de Organopol®, que se agita durante 10 segundos a 600 r/min. El resto del desarrollo del ensayo tiene lugar tal como se describió anteriormente.

Los polímeros utilizados se ajustan con agua desionizada hasta una concentración del 0,1 % en peso.

Tabla 6

Producto	Dosificación (kg/t)	Drenaje (s)	Permeabilidad (mBar)	Enturbiamiento (NTU)
Polymin® SK	6	6,3	177,6	180
Organopol® 5670	0,6			
B2	2,5	5,3	177,0	180

Polymin SK es una polietilenimina catódica mod. de la empresa BASF. Organopol 5670 es una poliacrilamida de la empresa CIBA

35 Las ventajas de las dispersiones poliméricas según la invención se aclaran en el ejemplo. Por un lado puede evitarse la adición de polímero de dos veces del sistema de floculación doble y además se consiguen mejores propiedades con menor cantidad utilizada.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión polimérica catiónica de agua en agua que contiene un polímero catiónico A y al menos un agente de dispersión catiónico polimérico B, **caracterizada por que**,

- el polímero A está formado a partir de

a1) del 55 al 100 % en peso de monómeros catiónicos del tipo de los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y/o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizadas y

a2) del 0 al 45 % en peso de monómeros no iónicos;

y presenta un peso molecular superior a 1,5 millones de g/mol; y

- **por que** el agente de dispersión catiónico polimérico B está formado a partir de

b1) del 30 al 100 % en peso de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizadas y/o N-alquil o N,N-dialquil(met)acrilamidas cationizadas y

b2) del 0 al 70 % en peso de monómeros no iónicos;

y presenta un peso molecular medio Mw de más de 350.000 a 1 millón de g/mol;

presentando la dispersión polimérica catiónica de agua en agua un porcentaje de agua de desde el 40 hasta el 90 % en peso y conteniendo el polímero catiónico A en cantidades de desde el 30 hasta el 70 % en peso con respecto al porcentaje de polímero a partir de polímero A y agente de dispersión polimérico B.

2. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el agente de dispersión polimérico B contiene hasta el 30 % en peso de monómeros anfífilos incorporados por polimerización.

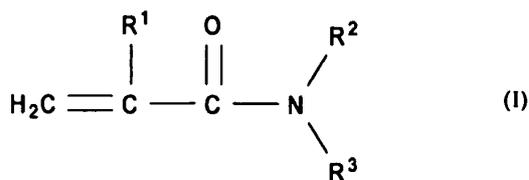
3. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 y 2, **caracterizada por que** el polímero catiónico A contiene hasta el 30 % en peso de monómeros anfífilos incorporados por polimerización.

4. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 3, **caracterizada por que** los monómeros cationizados a1 y b1) contienen en cada caso de 1 a 6 átomos de C en los grupos alquilo o alquileo.

5. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 4, **caracterizada por que** como monómero a1) se selecciona acrilato de dimetilaminoetilo y/o dimetilaminopropilacrilamida cationizado.

6. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 5, **caracterizada por que** como monómero b1) se selecciona dimetilaminopropilacrilamida cationizada.

7. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 6, **caracterizada por que** los monómeros no iónicos a2) y b2) son compuestos



según la fórmula general (I),
en la que

R¹ significa un hidrógeno o un resto metilo, y

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

8. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 7, **caracterizada por que** como monómero no iónico a2) y b2) se selecciona acrilamida.

9. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 8, **caracterizada por que** presenta sales solubles en agua y/o ácido soluble en agua en una cantidad en cada caso de desde el 0,1 hasta el 3 % en peso con respecto a la dispersión total y **por que** en el caso de que estén presentes ácido y sal, están presentes en total en no más del 5 % en peso.

10. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 9, **caracterizada por que** presenta hasta el 30 % en peso de alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con aminas grasas.

11. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 10, **caracterizada por que** tras la dilución

hasta una disolución acuosa al 5 % en peso presenta un valor de pH desde 3 hasta 4.

12. Dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 11, **caracterizada por que** tras la dilución hasta una disolución acuosa al 5 % en peso presenta una viscosidad de al menos 1000 mPas.

13. Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas de agua en agua según la reivindicación 1 a 12, a partir de un polímero catiónico A y al menos un agente de dispersión catiónico polimérico B, **caracterizado por que** en un reactor de polimerización se combinan

- una disolución acuosa de un agente de dispersión catiónico polimérico B con un peso molecular medio Mw de más de 350.000 a 1 millón de g/mol y sintetizado a partir de
b1) del 30 al 100 % en peso de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizadas y/o N-alkil o N,N-dialquil(met)acrilamidas cationizadas y

b2) del 0 al 70 % en peso de monómeros no iónicos con

- una mezcla monomérica de

a1) del 55 al 100 % en peso de (met)acrilatos de mono- y/o dialquilaminoalquilo y/o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizados y

a2) del 0 al 45 % en peso de monómeros no iónicos y

- con la adición de iniciadores de radicales se realiza una polimerización por radicales de la mezcla monomérica;

presentando las dispersiones poliméricas catiónicas de agua en agua un porcentaje de agua de desde el 40 hasta el 90 % en peso y conteniendo el polímero catiónico A con un peso molecular superior a 1,5 millones de g/mol en cantidades desde el 30 hasta el 70 % en peso con respecto al porcentaje de polímero a partir de polímero A y agente de dispersión polimérico B.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** el agente de dispersión polimérico B se utiliza en forma de una disolución acuosa a del 20 al 80 % en peso.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 y 14, **caracterizado por que** los monómeros que van a polimerizarse están contenidos en la mezcla total de monómeros y disolución acuosa de agente de dispersión hasta del 5 al 60 % en peso.

16. Procedimiento según la reivindicación 13 a 15, **caracterizado por que** los monómeros que van a polimerizarse se colocan previamente sólo en una parte y el resto se añade en el transcurso de la reacción de polimerización por radicales en cantidades parciales dosificadas o como alimentación continua.

17. Procedimiento según la reivindicación 13 a 15, **caracterizado por que** los monómeros que van a polimerizarse y la disolución acuosa de agente de dispersión se colocan previamente sólo en una parte y el resto se añade en el transcurso de la reacción de polimerización por radicales en cantidades parciales dosificadas o como alimentación continua.

18. Procedimiento según la reivindicación 13 a 17, **caracterizado por que** la polimerización por radicales tiene lugar con la utilización de iniciadores redox y/o azo a temperaturas entre 0 y 120 °C.

19. Procedimiento según la reivindicación 13 a 18, **caracterizado por que** para la polimerización por radicales el sistema de iniciador se añade de manera continua durante todo el transcurso de la polimerización.

20. Procedimiento según la reivindicación 13 a 19, **caracterizado por que** tiene lugar una adición de ácido antes, durante o después de la polimerización por radicales.

21. Uso de la dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 12, como agente de floculación en la sedimentación de sólidos, preferiblemente en el tratamiento del agua y aguas de proceso o depuración de aguas residuales, en la obtención de materias primas, preferiblemente de carbón, aluminio o petróleo, o como desemulsionante en la separación de mezclas acuosas que contienen aceite y/o grasa.

22. Uso de la dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 12, como agente de retención y de drenaje en la preparación de papel.

23. Uso de la dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 12, como espesante.

24. Uso de la dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 12, como aditivo para un producto fitosanitario opcionalmente junto con otras sustancias biológicamente activas.

25. Uso de la dispersión polimérica de agua en agua según la reivindicación 1 a 12, como aditivo para un agente antierosión.