

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 864**

51 Int. Cl.:

C08F 2/32 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C02F 1/00 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08841580 .7**

96 Fecha de presentación: **22.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2205643**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Polímeros de emulsión inversa que contienen un coagulante polimérico**

30 Prioridad:
23.10.2007 EP 07020693

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.04.2012

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

72 Inventor/es:
**SCHULTE, Johann;
BELLMANN, Susanne y
MOSKWA, Frank**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 378 864 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

Polímeros de emulsión inversa que contienen un coagulante polimérico

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a dispersiones poliméricas de agua en aceite que son útiles como floculantes, coadyuvantes de eliminación de agua (drenaje) y coadyuvantes de retención en la fabricación de papel.

10 **Breve descripción de la técnica anterior**

De manera general, la polimerización de emulsión convencional implica una fase oleosa finamente dispersada en una fase acuosa continua (dispersión polimérica de aceite en agua).

15 En la polimerización de emulsión inversa se producen polímeros solubles en agua en una fase de agua dispersada dentro de una fase oleosa continua (dispersión polimérica de agua en aceite). El polímero formado permanece en las gotas de agua dispersadas y no afecta de manera importante a la viscosidad de la emulsión. Los productos contienen polímeros con un elevado peso molecular medio pero exhiben viscosidades bajas. Esto no solo ofrece una ventaja con respecto a las emulsiones ordinarias pero ofrece una ventaja con respecto a la formación del producto
20 seco. Esto es porque la emulsión inversa presenta baja viscosidad para una manipulación sencilla y puede ser bastante concentrada para un transporte sencillo. También es posible de manera sencilla diluir con una cantidad apropiada de agua y romper la emulsión. Cuando el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en aceite es comparativamente elevado, únicamente se requieren pequeñas cantidades de agua para invertir la emulsión de agua en aceite y dar lugar a una emulsión de aceite en agua. Debido a que el polímero se forma en pequeñas gotas
25 en la emulsión inversa y ya se encuentra en disolución, se dispersa de manera sencilla en agua aumentando de este modo la viscosidad de forma drástica.

30 Cuando se dispersa la emulsión inversa en un sistema acuoso, la cantidad de agua aumenta de forma repentina. Esto provoca que el polímero gire para desdoblarse y en consecuencia, la viscosidad del sistema aumenta considerablemente, aunque la emulsión se diluye de forma considerable. Por ejemplo, cuando se vierte 1 ml de emulsión de agua en aceite en un volumen de 50 ml de agua (factor de dilución 50) la viscosidad de la emulsión resultante de aceite en agua todavía aumenta, por ejemplo 3 veces.

35 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite que contienen homopolímeros solubles en agua y copolímeros solubles en agua ya se usan ampliamente en la actualidad, por ejemplo como agentes floculantes en la sedimentación de sólidos, en particular en agua y en procesos de tratamiento de aguas o de tratamiento de efluentes, en la extracción de materias primas, clasificación de carbón, aluminio y petróleo, o como agentes auxiliares en la industria azucarera y en la producción de papel.

40 En la fabricación de papel, se forma un suministro de fabricación de papel, es decir, una suspensión acuosa de fibra celulósica que presenta un contenido de agua de normalmente más que 95 % en peso, para dar lugar a una hoja que típicamente presenta un contenido de agua de menos que 5 % en peso. Además, los aspectos de eliminación de agua y retención de la fabricación de papel son importantes desde el punto de vista de la eficacia y el coste de
45 fabricación.

La eliminación de agua por sedimentación es el método preferido de drenaje debido a su coste relativamente reducido. Tras el drenaje por gravedad se usan otros métodos para la eliminación de agua, por ejemplo, vacío, compresión, transferencia con manta de fieltro y compresión, evaporación y similar. Debido a que el drenaje por gravedad es por un lado el primer método de eliminación de agua empleado y por otro, el menos costoso, una mejora en la eficacia de este proceso de drenaje disminuye la cantidad de agua que es preciso eliminar por medio
50 de otros métodos y además mejora la eficacia total de la eliminación de agua y reduce sus costes.

Se han utilizado varios aditivos químicos en un intento de aumentar la tasa a la cual el agua drena desde la hoja formada, y para aumentar la cantidad de materiales finos y la carga retenidos en la hoja. De manera extensiva, los floculantes y los coadyuvantes de drenaje se usan para optimizar la separación de la fase sólida de la fase líquida en las suspensiones acuosas. El uso de polímeros solubles en agua de elevado peso molecular constituye una mejora importante en la fabricación de papel. Estos polímeros de elevado peso molecular actúan como floculantes, forman flóculos de gran tamaño que se depositan sobre la hoja. También contribuyen a la eliminación de agua de la hoja.
55

60 Estos polímeros solubles en agua de elevado peso molecular se pueden emplear, por ejemplo, como dispersiones poliméricas de agua en aceite o dispersiones poliméricas de agua en agua.

Por ejemplo, el documento de EE.UU. 5.292.800 describe polímeros solubles en agua o que se hinchan con el agua, en los que la fase oleosa de la emulsión consiste en no menos que 50 % en peso de un aceite de origen vegetal o

animal. Se pueden usar las emulsiones poliméricas de agua en aceite como agentes de retención y coadyuvantes de drenaje en la producción de papel y cartón.

5 El documento de EE.UU. 6.117.938 describe emulsiones poliméricas de agua en aceite en las que la fase acuosa comprende una mezcla de polímeros estructurados, catiónicos, solubles en agua de elevado peso molecular con polímeros catiónicos, solubles en agua, de elevado peso molecular que son bien lineales o que presentan un bajo grado de estructura. Las mezclas poliméricas son útiles para el drenaje de suspensiones celulósicas tales como las que se encuentran en la producción de papel.

10 El documento EP-A 0 262 945 describe la formación de mezclas homogéneas de diferentes polímeros solubles en agua por medio de la formación de uno de los polímeros a partir de material de partida monomérico, por medio de polimerización en una disolución del otro polímero. Una mezcla de poli(polímero de amina) con poliamina soluble en agua, que se prepara por medio de polimerización de compuestos apropiados de amino o halógeno, con frecuencia junto con dimetilamina, con epíclorhidrina, es de particular valor para el encolado de papel.

15 El documento de EE.UU. 2004/0034145 describe un método para la fabricación de una dispersión polimérica de agua en agua que contiene polímero A y al menos un dispersante polimérico B, de acuerdo con el cual los monómeros, que se dispersan en la fase acuosa que contiene el dispersante B soluble en agua, se someten a polimerización por radicales. Las dispersiones poliméricas de agua en agua que se pueden obtener son excelentes agentes de retención y coadyuvantes de drenaje en la fabricación de papel.

20 El documento WO 02/083743 y el documento de EE.UU. 2005/0183837 describen un complejo interviniente soluble en agua que incluye un primer polímero soluble en agua y uno o más monómeros solubles en agua polimerizados para formar un segundo polímero soluble en agua en presencia del primer polímero soluble en agua. Se pueden usar complejos intervinientes en la fabricación de papel. Se añade el complejo interviniente en un punto apropiado de la máquina de papel con el fin de contribuir a la formación de la hoja y favorecer la eliminación de agua de la hoja formada.

25 El documento EP 819 651 describe una composición de eliminación de agua de lodos que se prepara por medio de (i) formación de una disolución acuosa de un monómero no iónico soluble en agua, un comonómero catiónico y un polímero catiónico, (ii) emulsión de la disolución acuosa en una cantidad suficiente de aceite de hidrocarburo para formar una emulsión de agua en aceite, y (iii) polimerización de los monómeros.

30 El documento EP 807 646 describe un proceso para preparar una resina absorbente de agua que permite que la resina absorbente de agua garantice la reducción de la cantidad liberada de líquido y el aumento de la difusibilidad de líquido. En el proceso de preparación, se prepara la resina absorbente de agua por medio de polimerización de un monómero insaturado etilénico soluble en agua. Se permite que la polimerización del monómero insaturado etilénico soluble en agua tenga lugar en presencia de una resina absorbente de agua que presenta una tasa de absorción de agua diferente de la resina absorbente de agua que resulta de la polimerización del monómero insaturado etilénico soluble en agua. En un modo preferido, la polimerización se lleva a cabo por medio de un método de polimerización en suspensión de fase inversa.

35 El documento de EE.UU. 2002/188040 describe un complejo interviniente soluble en agua que incluye un primer polímero soluble en agua y uno o más monómeros solubles en agua polimerizados para formar un segundo polímero soluble en agua en presencia del primer polímero soluble en agua. El complejo interviniente soluble en agua forma una disolución en agua que se encuentra libre de partículas poliméricas insolubles. Se pueden usar los complejos interviniente para tratar un lodo residual mediante la adición de una cantidad eficaz del mismo al lodo residual. También se pueden usar los complejos interviniente en la fabricación de papel mediante la adición de una cantidad eficaz de los mismos a la pasta de papel o a la hoja de conformación en un punto apropiado de la máquina de fabricación de papel. Además, se pueden usar los complejos intervinientes como modificadores de reología en los sistemas acuosos mediante la adición de una cantidad eficaz de los mismos a un medio acuoso para conseguir la viscosidad deseada, reología o propiedad de curva de flujo.

40 Existe una necesidad continua de desarrollar nuevos coadyuvantes de retención y eliminación de agua (drenaje) con el fin de aumentar la eficacia de la pasta de papel o la fabricación de papel.

Sumario de la invención

45 De manera sorprendente, se ha encontrado que las dispersiones poliméricas de agua en aceite que exhiben características mejoradas de retención y eliminación de agua (drenaje) se obtienen por medio de un proceso que comprende las etapas de

50 (a) preparar una dispersión monomérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de agua en aceite, un coagulante polimérico, un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de manera opcional uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales; y

(b) polimerizar por medio de radicales el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y, de manera opcional el co-monomero presente o los co-monomeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales, dando lugar de este modo a un polímero intercalado;

5 en el que el coagulante polimérico procede de al menos un monómero que se escoge entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidotrialquil amonio, haluros de (alq)acriloxialquiltrialquil amonio y haluros de alqueniil trialquil amonio.

10 La polimerización in situ del derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales en la dispersión monomérica de agua en aceite que contiene el coagulante polimérico da lugar a una dispersión polimérica de agua en aceite en la que el producto polimérico se intercala en el coagulante polimérico (complejo de inter-penetración).

15 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de este tipo no se obtienen por medio de polimerización de monómeros en ausencia de coagulante polimérico y adición posterior de coagulante polimérico, sino que requieren la presencia del coagulante polimérico durante la reacción de polimerización.

20 De otro modo, se obtienen diferentes productos que exhiben propiedades diferentes. En particular, por una parte, cuando se añade una dispersión acuosa de un coagulante polimérico a la dispersión de agua en aceite que se ha obtenido por separado por medio de polimerización de un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de manera opcional uno o más co-monomeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales, el agua presente en la dispersión acuosa del coagulante polimérico aumenta el contenido de agua de la mezcla resultante. Típicamente, el agua adicional convierte la dispersión polimérica de agua en aceite en una dispersión polimérica de aceite en agua o al menos provoca la formación de grumos o granos. Por otra parte, cuando se añade un polvo de coagulante polimérico (es decir, en ausencia de agua con el fin de no afectar a la proporción de agua:aceite), es prácticamente imposible disolver el coagulante polimérico en la fase de agua de la dispersión polimérica de agua en aceite.

30 El contenido de agua de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención se encuentra bien equilibrado. Por una parte, el contenido de agua es suficientemente elevado para permitir la polimerización en condiciones estables – si el contenido de agua durante la polimerización es demasiado bajo, la disipación de calor es ineficaz y provoca varios problemas. Por otra parte, el contenido de agua es suficientemente bajo para mantener bajos los costes de transporte.

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra los valores de retención total y los valores de retención de la ceniza de determinadas dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención en comparación con dispersiones convencionales poliméricas de agua en aceite.

40 Las Figuras 2 a 6 muestran el comportamiento de eliminación de agua (drenaje) de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención en comparación con las dispersiones de la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

45 Un primer aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de una dispersión polimérica de agua en aceite que comprende las etapas de

50 (a) preparar una dispersión monomérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de agua en aceite, un coagulante polimérico, un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de manera opcional uno o más co-monomeros insaturados etilénicamente, polimerizables por medio de radicales; y

(b) polimerizar por medio de radicales el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y, de manera opcional, el co-monomero presente o los co-monomeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales, dando lugar de este modo a un polímero intercalado;

55 en el que el coagulante polimérico procede de al menos un monómero catiónico que se escoge entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acrililloxialquil trialquil amonio y haluros de alqueniil trialquil amonio.

60 La expresión “dispersión de agua en aceite” es bien aceptada en la técnica. Normalmente, la expresión se refiere a dispersiones (emulsiones) en las que la fase continua es un aceite y la fase discontinua es agua, estando la fase discontinua de agua dispersada en la fase continua de aceite. Preferentemente, la “dispersión monomérica de agua en aceite” de acuerdo con la invención comprende al menos agua, una sustancia oleosa, un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales, un emulsionante de agua en aceite, un coagulante polimérico y, de manera opcional, uno o más co-monomeros insaturados etilénicamente, polimerizables por medio de radicales. De manera similar, preferentemente, la “dispersión polimérica de agua en aceite” de acuerdo con la invención

comprende al menos agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de agua en aceite, un coagulante polimérico y un polímero obtenido por medio de polimerización de radicales de un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y, de manera opcional, uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales. Cada uno de los componentes anteriores se describe de manera más completa y se definen posteriormente.

La coagulación química, la alteración de las partículas suspendidas y coloidales de manera que se adhieran unas a otras, es un tipo de proceso de tratamiento químico. La coagulación es un proceso que provoca la neutralización de las cargas o una reducción de las fuerzas de repulsión entre las partículas. La floculación es la agregación de partículas para dar lugar a aglomeraciones de mayor tamaño ("flóculos"). La coagulación es, de manera virtual, instantánea, al tiempo que la floculación requiere de cierto tiempo para que se desarrollen los flóculos. Para la finalidad de la memoria descriptiva, preferentemente la expresión "coagulante polimérico" se refiere a un polímero soluble en agua o dispersable en agua, preferentemente altamente iónico, de peso molecular comparativamente reducido. Cuando la carga eléctrica total asociada a las partículas y la materia orgánica del agua es negativa, por ejemplo, por ejemplo una suspensión celulósica procesada en la fabricación de papel, preferentemente se añaden coagulantes cargados positivamente con el fin de neutralizar la carga eléctrica. El coagulante polimérico así como también el polímero intercalado pueden servir como coagulantes y/o floculantes.

Para la finalidad de la memoria descriptiva, preferentemente la expresión "soluble en agua" se refiere a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos 10 g l^{-1} , más preferentemente al menos 25 g l^{-1} , incluso más preferentemente de al menos 50 g l^{-1} , incluso más preferentemente de al menos 100 g l^{-1} , del modo más preferido de al menos 250 g l^{-1} y en particular de al menos 500 g l^{-1} .

Para la finalidad de la memoria descriptiva, la expresión "polímero intercalado" se refiere al polímero que se obtiene por medio de una reacción de polimerización in situ en la que se polimeriza una composición de monómero que comprende un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y, de manera opcional, uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales, en presencia de un coagulante polimérico.

Se debe enfatizar que la presencia del coagulante polimérico durante la polimerización por radicales del derivado de ácido (alq)acrílico y, de manera opcional, el uno o más co-monómeros presentes insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales resulta esencial para las propiedades de la dispersión polimérica resultante de agua en aceite. No se obtienen dispersiones poliméricas idénticas de agua en aceite por medio de polimerización de los monómeros en ausencia del coagulante polimérico y adición posterior del coagulante polimérico. El coagulante polimérico es parte de la dispersión de agua en aceite en la cual se polimeriza el polímero intercalado a partir del derivado de ácido (alq)acrílico y, de manera opcional, el uno o más co-monómeros presentes insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales. En otras palabras, el polímero intercalado obtenido por medio de la reacción de polimerización se encuentra bastante intercalado en el coagulante polimérico que se encuentra presente de forma inicial.

No se puede reproducir la estructura interna del sistema de polímero resultante inter-penetrante de coagulante polimérico y polímero intercalado, no obstante, simplemente por medio de mezcla del coagulante polimérico y un polímero obtenido por separado a partir de los mismos monómeros que el polímero intercalado.

La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende agua, preferentemente agua desionizada. El contenido de agua puede variar de 0,01 a 99,99 % en peso. Preferentemente, el contenido de agua se encuentra dentro del intervalo de 10 a 90 % en peso, más preferentemente de 15 a 85 % en peso, incluso más preferentemente de 20 a 80 % en peso, incluso más preferentemente de 25 a 75 % en peso, del modo más preferido de 30 a 70 % en peso y en particular de 35 a 65 % en peso, basado en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. En una realización preferida, el contenido de agua se encuentra dentro del intervalo de 30 a 50 % en peso, más preferentemente de 32 a 48 % en peso, incluso más preferentemente de 34 a 46 % en peso, incluso todavía más preferentemente de 36 a 44 % en peso, y del modo más preferido de 38 a 42 % en peso y en particular de 39 a 41 % en peso, basado en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención además comprende una o más sustancias oleosas. Preferentemente, la sustancia oleosa es un líquido orgánico inerte considerablemente inmiscible en agua (fase de aceite). A este respecto, "considerablemente inmiscible en agua" significa que la solubilidad de la sustancia oleosa pura en agua pura a temperatura ambiente está preferentemente por debajo de 10 mg l^{-1} , más preferentemente por debajo de $1,0 \text{ mg l}^{-1}$, incluso más preferentemente por debajo de $0,1 \text{ mg l}^{-1}$, todavía más preferentemente por debajo de $0,01 \text{ mg l}^{-1}$, del modo más preferido por debajo de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg l}^{-1}$ y en particular por debajo de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$. Preferentemente, el término "oleoso" significa que la sustancia oleosa como tal no contiene grupos funcionales etilénicamente insaturados y polimerizables por medio de radicales. El contenido de la sustancia oleosa puede variar de 0,01 a 99,99 % en peso. Preferentemente, el contenido de sustancia oleosa se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 60 % en peso, más preferentemente de 1,0 a 55 % en peso, incluso más preferentemente de 2,5 a 50 % en peso, todavía más preferentemente de 5,0 a 45 % en peso, del modo más preferido de 10 a 40 % en peso y en particular de 15 a 35 % en peso, basado en el peso total de dispersión

monomérica de agua en aceite. En una realización preferida, el contenido de la sustancia oleosa se encuentra dentro del intervalo de 14 a 34 % en peso, más preferentemente de 16 a 32 % en peso, incluso más preferentemente de 18 a 30 % en peso, todavía más preferentemente de 20 a 28 % en peso, del modo más preferido de 22 a 26 % en peso y en particular de 23 a 25 % en peso, basado en el peso total de dispersión de monómero de agua en aceite.

La sustancia oleosa puede ser un compuesto considerablemente puro o una mezcla de varios compuestos. La sustancia oleosa puede ser un líquido hidrófobo alifático y/o aromático que no interfiere con la reacción de polimerización por radicales. Ejemplos de dichos líquidos hidrófobos incluyen benceno, xileno, tolueno aceites minerales, parafinas, aceites isoparafínicos, querosenos, naftas, ceras, aceites vegetales y similares, y sus mezclas. Preferentemente, la sustancia oleosa es un hidrocarburo lineal, cíclico y/o ramificado, que preferentemente contiene de 6 a 30 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 24 átomos de carbono, incluso más preferentemente de 10 a 22 átomos de carbono, del modo más preferido de 12 a 20 átomos de carbono y en particular de 14 a 18 átomos de carbono. Preferentemente, el hidrocarburo es alifático. Preferentemente, la sustancia oleosa presenta una densidad por debajo de $1,0 \text{ g l}^{-1}$, más preferentemente por debajo de $0,9 \text{ mg l}^{-1}$, incluso más preferentemente por debajo de $0,85 \text{ g l}^{-1}$, del modo más preferido por debajo de $0,83 \text{ g l}^{-1}$ y en particular por debajo de $0,82 \text{ g l}^{-1}$. Preferentemente, la sustancia oleosa presenta un punto de congelación (punto de solidificación) dentro del intervalo de $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente de $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, incluso más preferentemente de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, del modo más preferido de $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ a $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ y en particular de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $-60 \text{ }^\circ\text{C}$.

En una realización preferida, la sustancia oleosa comprende uno o más hidrocarburos alifáticos escogidos entre el grupo que consiste en dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano y eicosano, siendo hexadecano particularmente preferido. Una sustancia oleosa apropiada es una mezcla de hidrocarburos C_{16} - C_{20} que se encuentra preferentemente libre de compuestos aromáticos y que preferentemente comprende no más que 2 % en peso de hidrocarburos C_{15} , al menos aproximadamente 60 % en peso de hidrocarburos C_{16} y no más que aproximadamente 40 % en peso de hidrocarburos C_{17} .

En otra realización preferida, la sustancia oleosa comprende un aceite de origen vegetal o animal, tal como mono-, di- o triglicéridos, puros o en forma de mezcla, por ejemplo en forma de extractos oleosos de productos naturales, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de linaza, aceite de almendra, aceite de colza, aceite de cartamo y sus refinados, por ejemplo sus productos hidrogenados o parcialmente hidrogenados y o sus ésteres, en particular cualesquiera ésteres de etilo. La sustancia oleosa también puede comprender una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aceites vegetales.

En otra realización preferida, la sustancia oleosa comprende ésteres de ácido graso. Preferentemente, se usan ésteres de ácidos grasos saturados lineales, en particular de ácidos grasos que tienen una longitud de cadena alquílica de más que 11 átomos de carbono, preferentemente ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico y oleico, con alcoholes. Los ésteres de ácido graso se usan solos o preferentemente en combinación con un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.

La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención además comprende uno o más emulsionantes de agua en aceite. Un emulsionante es una sustancia que estabiliza una emulsión, frecuentemente un tensioactivo. Preferentemente, el emulsionante de agua en aceite presenta un valor de HLB (balance hidrófilo-lipófilo) dentro del intervalo de 2 a 9, más preferentemente de 3 a 8, incluso más preferentemente, de 3,5 a 7,5, del modo más preferido de 4 a 7 y en particular de 4,0 a 6,5 (para la definición del valor HLB, véase W.C. Griffin, Journal of the Society of the Cosmetic Chemist, 1 (1950), 311). Preferentemente, el contenido de emulsionante de agua en aceite se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 25 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 10 % en peso, incluso más preferentemente de 0,5 a 5,0 % en peso, todavía más preferentemente de 1,0 a 4,0 % en peso, del modo más preferido de 1,5 a 3,5 % en peso y en particular de 1,8 a 3,0 % en peso, basado en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. Preferentemente, la proporción relativa en peso de sustancia oleosa con respecto a emulsionante de agua en aceite se encuentra dentro del intervalo de 30:1 a 2:1, más preferentemente de 25:1 a 3:1, del modo más preferido de 20:1 a 4:1 y en particular de 15:1 a 5:1.

El experto artesano conoce emulsionantes apropiados de agua en aceite. Se puede usar tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o no iónicos como emulsionante de aceite en agua, prefiriéndose los tensioactivos no iónicos. Ejemplos de emulsionantes de agua en aceite incluyen productos de reacción alcoxilados de éteres de glucidilo con poli(alcoholes hidricos); ésteres grasos de mono-, di- y poligliceroles, tales como monooleato, dioleato, monoestearato, diestearato y estearato y palmitato; ésteres grasos de sorbitán, tales como monooleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoestearato de sorbitán y triestearato de sorbitán; ésteres grasos de pentaeritritol, tales como monomiristato de pentaeritritilo, monopalmitato de pentaeritritilo o dipalmitato de pentaeritritilo; poli(ésteres grasos de sorbitán de etilenglicol), tales como monooleatos; poli(ésteres grasos de manitol y etilenglicol), tales como monooleatos y troleaos; ésteres grasos de glucosa, tales como monooleato de glucosa y monoestearato de glucosa; diestearato de trimetilolpropano; productos de reacción de isopropilamida con ácido oléico; ésteres grasos de sorbitán y glicerol; alcanolamidas, ftalato de hexadecil sodio y ftalato de decil sodio. Preferentemente, el emulsionante de agua en aceite se escoge entre el grupo que consiste en ésteres de ácido

graso de sorbitán y poli(ésteres de ácido graso de oxietileno y sorbitán).

En una realización preferida, la dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención además comprende un segundo emulsionante. Preferentemente, el segundo emulsionante presenta un valor de HLB (balance hidrófilo-lipófilo) dentro del intervalo de 7 a 16, más preferentemente de 8 a 15, incluso más preferentemente de 9 a 14, del modo más preferido de 9,5 a 13,5 y en particular de 10 a 13. Preferentemente, el contenido del segundo emulsionante se encuentra dentro del intervalo de 0,005 a 25 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 10 % en peso, incluso más preferentemente de 0,05 a 5,0 % en peso, todavía más preferentemente de 0,1 a 2,0 % en peso, del modo más preferido de 0,3 a 1,5 % en peso y en particular de 0,5 a 1,0 % en peso, basado en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

Ejemplos de segundo emulsionante incluyen alcoholes etoxilados, tales como etoxilatos de alcohol graso; ésteres grasos de manitol, tales como monolaurato de manitilo o monopalmitato de manitilo; alquilaminas etoxiladas y etoxilatos de alquilfenol.

La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención además comprende uno o más coagulantes poliméricos en los que al menos un coagulante polimérico procede de al menos un monómero catiónico que se escoge entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acriloloilalquil trialquil amonio y haluros de alquenil trialquil amonio.

Preferentemente, el coagulante polimérico es soluble en agua o se puede hinchar con agua. Preferentemente, el contenido de coagulante polimérico se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 30 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 20 % en peso, incluso más preferentemente de 0,5 a 15 % en peso, todavía más preferentemente de 1,0 a 10 % en peso, del modo más preferido de 3,0 a 8,0 % en peso y en particular de 4,5 a 6,5 % en peso, basado en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

Preferentemente, el coagulante polimérico exhibe un grado de polimerización de al menos 90 %, más preferentemente al menos 95 %, incluso más preferentemente al menos 98 %, todavía más preferentemente al menos 99 %, del modo más preferido al menos 99,5 % y en particular de al menos 99,9 %.

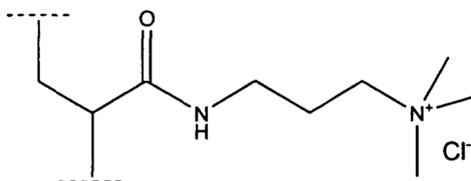
Preferentemente, el peso molecular medio expresado en peso M_w del coagulante polimérico se encuentra dentro del intervalo de 50.000 a 1.500.000 $g\ mol^{-1}$, más preferentemente de 75.000 a 1.250.000 $g\ mol^{-1}$, incluso más preferentemente de 100.000 a 1.000.000 $g\ mol^{-1}$, todavía más preferentemente de 120.000 a 750.000 $g\ mol^{-1}$, del modo más preferido de 140.000 a 400.000 $g\ mol^{-1}$, y en particular de 150.000 a 200.000 $g\ mol^{-1}$. En una realización preferida, el peso molecular medio expresado en peso M_w del coagulante polimérico se encuentra dentro del intervalo de 75.000 a 350.000 $g\ mol^{-1}$.

Preferentemente, la dispersidad de peso molecular M_w/M_n del coagulante polimérico se encuentra dentro del intervalo de 1 a 4,0, más preferentemente de 1,5 a 3,5 y en particular de 1,8 a 3,2.

Preferentemente, el coagulante polimérico presenta una viscosidad de producto (eje I/10 rpm, 20 °C, viscosímetro RTV DV-2) dentro del intervalo de 100 a 850 mPas, más preferentemente de 150 a 800 mPas, incluso más preferentemente de 200 a 750 mPas, incluso más preferentemente de 250 a 750 mPas, del modo más preferido de 300 a 650 mPas y en particular de 350 a 600 mPas.

En una realización preferida, el coagulante polimérico es un homopolímero o co-polímero. Cuando el coagulante es un co-polímero, preferentemente procede de al menos un monómero catiónico y al menos un co-monómero no iónico (véase a continuación).

A este respecto, "procede" significa que la cadena principal del polímero del coagulante polimérico comprende unidades de repetición, es decir, se incorporan unidades de repetición a la cadena principal polimérica del coagulante polimérico, unidades de repetición que están formadas a partir de los correspondientes monómeros en el curso de la reacción de polimerización. Por ejemplo, cuando el coagulante polimérico procede de acrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat.) se incorpora la siguiente unidad de repetición en la cadena principal del polímero:



Cuando el coagulante polimérico es un copolímero de al menos un monómero catiónico (por ejemplo, DIMAPA cuat) y al menos un co-monómero no iónico (por ejemplo, acrilamida), el contenido del monómero catiónico es

preferentemente de al menos 50 % en peso, más preferentemente de al menos 60 % en peso, incluso más preferentemente al menos 70 % en peso, todavía más preferentemente de al menos 80 % en peso, del modo más preferido al menos 90 % en peso y en particular al menos 95 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros incorporados en el coagulante polimérico.

5 Preferentemente, el coagulante polimérico procede de uno o más monómeros catiónicos, más preferentemente de un monómero catiónico sencillo.

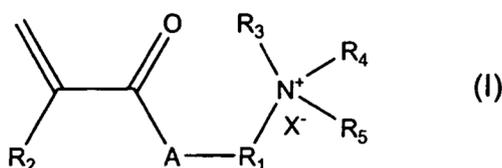
10 El coagulante polimérico procede de uno o más monómeros catiónicos que se escogen entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acriloloixialquilo amonio y haluros de alquenil trialquil amonio. Preferentemente, los monómeros catiónicos anteriormente mencionados comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, más preferentemente de 7 a 20 átomos de carbono, del modo más preferido de 7 a 15 átomos de carbono y en particular de 8 a 12 átomos de carbono.

15 Preferentemente, el coagulante polimérico procede (se sintetiza a partir) de

- de 30 a 100 % en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acriloloixialquilo trialquil amonio y/o haluros de alquenil trialquil amonio, y

20 - de 0 a 70 % en peso de co-monómeros no iónicos.

En una realización preferida, el coagulante polimérico procede de un monómero de acuerdo con la fórmula general (I)



25 en la que

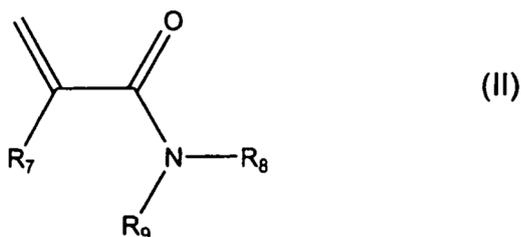
30 R¹ es un alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado, preferentemente etilo, propilo, butilo o pentilo;
 R², R³, R⁴ y R⁵ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁₋₆, preferentemente metilo, etilo o propilo; arilo C₅₋₁₀, preferentemente fenilo; o arilaquilo C₆₋₁₆, preferentemente bencilo;
 A es O, NH o NR⁶, siendo R⁶ alquilo C₁₋₆, preferentemente, NH; y
 X es halógeno, pseudohalógeno, alquilcarboxilato o alquilsulfato, preferentemente cloro.

35 Preferentemente, R₃, R₄ y R₅ son idénticos. En una realización preferida, A es O o NH, R₁ es etileno o propileno, R₂ es hidrógeno o metilo y R₃, R₄ y R₅ son metilo. El monómero de acuerdo con la fórmula general (I) puede ser un éster (A=O), tal como (met)acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo (ADAME cuat). Preferentemente, no obstante, el monómero de acuerdo con la fórmula general (I) es una amida (A=NH), en particular dimetilaminopropil acrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat.).

40 Preferentemente, se emplean (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo protonados o cuaternizados o (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo con 1 a 3 átomos de C en los grupos alquilo o alquileo, como monómeros de acuerdo con la fórmula general (I), más preferentemente sal de amonio cuaternizada de cloruro de metilo de (mete)-acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminometilo, dimetilamino etil(met)acrilamida y/o dimetilaminopropil(met)acrilamida. Es preferible usar acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminopropil acrilamida.

50 Se usan monómeros básicos en forma neutralizada con ácidos minerales o ácidos orgánicos o en forma cuaternizada, llevándose a cabo dicha cuaternización preferentemente por medio del uso de sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo y cloruro de bencilo. En una realización preferida, se usan monómeros cuaternizados con cloruro de metilo o cloruro de bencilo.

55 Cuando el coagulante polimérico es un copolímero o terpolímero, preferentemente procede de al menos un monómero catiónico que se escoge entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acriloloixialquilo trialquil amonio y haluros de alquenil trialquil amonio; en combinación con al menos un co-monómero no iónico. Co-monómeros no iónicos apropiados incluyen compuestos de fórmula general (II)



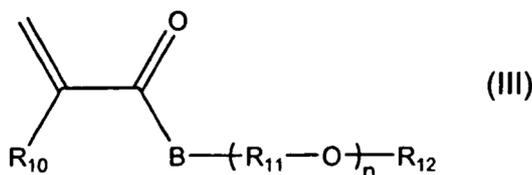
en la que

- 5 R^7 denota hidrógeno o metilo, y
 R^7 y R^9 denotan mutuamente de manera independiente hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo con 1 a 5 átomos de carbono.

- 10 Ejemplos de compuestos de fórmula general (II) incluyen (met)acrilamida, N-metil (met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida o (met)acrilamidas N,N-sustituidas tales como N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida o N-hidroxietil(met)acrilamida.

Otros co-monómeros no iónicos apropiados incluyen compuestos anfífilicos de fórmula general (III)

15



en la que

- 20 R_{10} denota hidrógeno o metilo,
 R_{11} denota alquileo con 2 a 6 átomos de carbono,
 R_{12} denota hidrógeno, alquilo, arilo o aralquilo con 8 a 32 átomos de carbono,
 B denota O o NR_{13} , con R_{13} denotando alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y
 n denota un número entero de 1 a 50, preferentemente de 1 a 20.
- 25 Ejemplos de compuestos específicos de fórmula (III) incluyen los productos de reacción de ácido (met)acrílico y polietilenglicoles (de 10 a 50 unidades de óxido de etileno), que se someten a formación de éter con un alcohol graso, o los correspondientes productos de reacción con (met)acrilamida.

- 30 Cuando se co-usan componentes dispersables solubles en agua adicionales en combinación con el coagulante polimérico la proporción en peso del coagulante polimérico con respecto a dicho dispersante soluble en agua adicional se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 1:0,01 a 1:0,5, preferentemente de 1:0,01 a 1:0,3. A modo de ejemplo, se pueden mencionar, como componentes dispersantes adicionales solubles en agua, almidón, derivados de almidón, dextranos, polivinilpirrolidonas, polivinilpiridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimidias, polivinil-2-metilsuccinimidias, polivinil-1,3-oxazolidin-2-onas, polivinil-2-metilimidazolinas y/o sus respectivos copolímeros con ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido (met)acrílico, sales de ácido (met)acrílico y/o compuestos de (met)acrilamida.

- 40 La dispersión de monómero de agua en aceite de acuerdo con la invención además comprende uno o más derivados de ácido (met)acrílico polimerizable por medio de radicales. A este respecto, el término "(alq)acrílico" se refiere a acrílico y alcacrílico, por ejemplo, engloba acrílico y metacrílico. En una realización preferida, "(alq)acrílico" es "(met)acrílico". El término "derivado" se refiere a productos de reacción de ácido (alq)acrílico con otros compuestos que son capaces de reaccionar con ácido (alq)acrílico bajo condiciones de reacción apropiadas, posibles tras activación, tales como alcoholes de alquilo, tioles de alquilo y alquil aminas. Dichos compuestos que son capaces de reaccionar con ácido (met)acrílico pueden incorporar otros grupos funcionales que, como tales, no son capaces de reaccionar con ácido (alq)acrílico en las condiciones de reacción dadas, tales como restos arilo, restos heteroarilo, residuos de halógeno, residuos de hidroxilo, residuos de carboxilo, residuos de aminas terciarias, residuos de amonio cuaternizado y similares. Derivados preferidos de ácido (alq)acrílico polimerizables por medio de radicales son ésteres catiónicos de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales, tioésteres de ácido (alq)acrílico y amidas de ácido (alq)acrílico.

50

Preferentemente, el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales es soluble en agua, preferentemente catiónico. Preferentemente, el contenido de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 30 % en peso, más preferentemente de 0,5 a 25 % en peso, incluso más preferentemente de 1,0 a 20 % en peso, todavía más preferentemente de 2,5 a 17,5 % en peso, del modo más preferido de 5,0 a 15 % en peso y en particular de 7,0 a 9,0 % en peso, basado en el peso total de dispersión de monómero de agua en aceite.

En una realización preferida, el derivado de ácido (alq)acrílico procede de uno o más monómeros catiónicos escogidos entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio y haluros de (alq)acriloiolialquil trialquil amonio. Preferentemente, los monómeros catiónicos anteriormente mencionados comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, más preferentemente de 7 a 20 átomos de carbono, del modo más preferido de 7 a 15 átomos de carbono y en particular de 8 a 12 átomos de carbono.

Preferentemente, el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales es un monómero de acuerdo con la fórmula general (I) definida anteriormente. El derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales de acuerdo con la fórmula general (I) puede ser una amida (A=NH), por ejemplo, dimetilaminopropil acrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat). Preferentemente, no obstante, el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales de acuerdo con la fórmula general (I) es un éster (A=O), en particular (met)acrilato de dimetilaminoetil cuaternizado con cloruro de metilo (ADAME cuat.).

Cuando el coagulante polimérico también procede de un derivado de ácido (alq)acrílico, dicho derivado de ácido (alq)acrílico puede ser diferente o idéntico al derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales presente en la dispersión de monómero de agua en aceite. Preferentemente, ambos monómeros difieren uno de otro en que las unidades de repetición del polímero intercalado difieren de las unidades de repetición del coagulante polimérico. De este modo, preferentemente, el coagulante polimérico y el polímero intercalado difieren uno de otro, implicando posiblemente dicha diferencia variables físicas tales como peso molecular y/o estructura química, así como también diferente composición monomérica.

Preferentemente, la dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende además uno o más monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales. En estas condiciones, el polímero intercalado generado en la etapa (b) del proceso de acuerdo con la invención no es un homopolímero, sino un copolímero o, por ejemplo, un terpolímero. Preferentemente, el co-monómero insaturado etilénicamente es soluble en agua, preferentemente no iónico. Preferentemente, el contenido de uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales se encuentra dentro del intervalo de 1,0 a 90 % en peso, más preferentemente de 2,5 a 75 % en peso, incluso más preferentemente de 5 a 60 % en peso, todavía más preferentemente de 10 a 50 % en peso, del modo más preferido de 20 a 40 % en peso, y en particular de 25 a 35 % en peso, basado en el peso total de la dispersión de monómero de agua en aceite.

Co-monómeros insaturados etilénicamente apropiados incluyen compuestos de fórmula general (II) y compuestos anfífilos de fórmula general (III), como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, el uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente comprenden (alq)acrilamida, más preferentemente acrilamida.

En una realización preferida, la dispersión monomérica de agua en aceite contiene uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente, estando el contenido de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales dentro del intervalo de 0,1 a 5,0 % en moles, más preferentemente de 1,0 a 4,0 % en moles, incluso más preferentemente de 2,0 a 3,0 % en moles, todavía más preferentemente de 3,0 a 20 % en moles, del modo más preferido de 5,0 a 15 % en moles y en particular de 8,0 a 12 % en moles, basado en la cantidad total de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y los co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales.

En una realización preferida, la dispersión monomérica de agua en aceite contiene un derivado catiónico de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente no iónicos. Preferentemente, el contenido de derivado catiónico de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales (naturaleza catiónica) se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 75 % en peso, más preferentemente de 1 a 65 % en peso, incluso más preferentemente de 2,0 a 55 % en peso, todavía más preferentemente de 5,0 a 45 % en peso, del modo más preferido de 10 a 40 % en peso, y en particular de 15 a 35 % en peso, basado en la cantidad total de derivado catiónico de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de co-monómeros no iónicos insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales.

Preferentemente, las proporciones de reactividad de radicales del derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales r_1 y del co-monómero insaturado etilénicamente y polimerizable por medio de radicales r_2 se encuentran cada una dentro del intervalo de 0,01 a 100, más preferentemente de 0,02 a 50, incluso más preferentemente de 0,05 a 20, del modo más preferido de 0,1 a 10 y en particular de 0,2 a 5. En este contexto, r_1 se define como la proporción de dos constantes de propagación que implican un radical del derivado de ácido

(alq)acrílico: La proporción siempre compara la constante de propagación para el monómero del mismo tipo que se añade al radical (k_{11}) con respecto a la constante de propagación para la adición del co-monómero (k_{12}), es decir $r_1 = k_{11}/k_{12}$. Por analogía, $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Para más detalles, se puede hacer referencia a Paul C. Hiemenz, Polymer Chemistry, Marcel Dekker Nueva York, 1984, Capítulo 7,2.

5 En una realización particularmente preferida de la dispersión de monómero de agua en aceite de acuerdo con la invención,

- 10 - la sustancia oleosa es un hidrocarburo alifático que contiene de 6 a 30 átomos de carbono;
- el coagulante polimérico procede de uno o más monómeros que comprenden un haluro de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio;
- el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales es un haluro de (alq)acrililoiloxialquil trialquil amonio; y/o
- 15 - los co-monómeros insaturados etilénicamente polimerizables por medio de radicales comprenden una (alq)acrilamida.

20 En la etapa (a) del proceso de acuerdo con la invención se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de agua en aceite, un coagulante polimérico, un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de manera opcional uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales; en la que el dispersante polimérico procede de al menos un monómero catiónico que se escoge entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquil-trialquil amonio, haluros de (alq)acrililoiloxialquil trialquil amonio y haluros de alqueniil trialquil amonio.

25 La preparación de dispersiones monoméricas de agua en aceite resulta conocida por la persona experta. Se pueden añadir los componentes de forma simultánea o de forma consecutiva. Preferentemente, se preparan la fase acuosa y la fase de aceite por separado una de otra y posteriormente, se combinan con el fin de dar lugar a la dispersión monomérica de agua en aceite.

30 Se pueden añadir los componentes usando medios convencionales, por ejemplo vertiendo o dejando caer líquidos, mediante polvos de dosificación y similares.

35 Preferentemente, la fase acuosa comprende una disolución homogénea de agua, el coagulante polimérico, el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y los co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales, si los hubiera. Antes de combinar la fase acuosa y la fase de aceite, se pueden añadir otros componentes a la fase acuosa, tal como agentes quelantes, tampones (ácidos y/o bases), agentes de ramificación, reticuladores, agentes de transferencia de cadena y similares.

40 Agentes de ramificación apropiados, reticuladores y agentes de transferencia de cadena resultan conocidos por la persona experta. Preferentemente, no obstante, no se añaden agentes de ramificación, reticuladores o agentes de transferencia de cadena.

45 Preferentemente, se ajusta el pH de la de la fase acuosa hasta un valor que se encuentra dentro del intervalo de 1,0 a 5,0, más preferentemente de 1,5 a 4,5, incluso más preferentemente de 2,0 a 4,0, y del modo más preferido de 2,5 a 3,5. Se puede ajustar el valor de pH usando medios de ácidos y bases apropiados, respectivamente. Ácidos preferidos son ácidos orgánicos y ácidos minerales, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

50 Preferentemente, la fase de aceite comprende una disolución homogénea de la sustancia oleosa y el emulsionante de agua en aceite. Antes de la combinación de la fase acuosa y la fase de aceite, se pueden añadir otros componentes a la fase de aceite, tal como otros tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o no iónicos o emulsionantes de polímeros, y similares.

55 Preferentemente, la fase acuosa se añade a la fase de aceite bajo agitación intensa que se puede llevar a cabo, por ejemplo, por medio de un dispositivo de mezcla de alta velocidad, un homogeneizador y similares.

60 En principio, no es necesario que todas las cantidades de cada componente se encuentren presentes cuando se prepara la dispersión monomérica de agua en aceite de la etapa (a) del proceso de acuerdo con la invención. De manera alternativa, se puede llevar a cabo la dispersión parcial o completa de los monómeros o de la disolución de monómero en el coagulante polimérico al comienzo de la polimerización, añadiéndose el resto de los monómeros o de la disolución de monómero en forma de porciones medidas o como alimentación continua distribuida a lo largo del curso completo de la polimerización. Por ejemplo, inicialmente, se puede emplear únicamente una determinada parte de componente particular, por ejemplo únicamente 70 % en peso del derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales, en la etapa (a) y posteriormente, posiblemente durante el curso de la etapa (b), se emplea el resto de dicho componente particular, por ejemplo, el 30 % en peso residual del derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales.

65

Una vez que se ha preparado la dispersión monomérica de agua en aceite en la etapa (a) del proceso de acuerdo con la invención, en la etapa (b) se polimerizan por medio de radicales el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y, de manera opcional, uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales dando lugar a un polímero intercalado.

5 Preferentemente, la etapa (b) se lleva a cabo en forma de polimerización de emulsión inversa, por ejemplo, en una emulsión de agua en aceite. En este proceso de polimerización de emulsión inversa, la emulsión de polímero inversa resultante contiene una fase acuosa dispersada que contiene el polímero intercalado y una fase continua de aceite formada por la sustancia oleosa inerte.

10 La persona experta en la técnica conoce el modo de polimerizar por medio de radicales la dispersión monomérica de agua en aceite. Típicamente, la reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de uno o más iniciadores de polimerización convencionales.

15 Se pueden formar los radicales, por ejemplo, tras la homólisis inducida térmicamente o inducida fotoquímicamente de enlaces sencillos o de reacciones redox.

Ejemplos de iniciadores apropiados solubles en agua incluyen, por ejemplo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), dicloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico) o sistemas redox tales como persulfato de amonio/sulfato férrico. Los iniciadores solubles en agua incluyen, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilaurilo o peróxido de terc-butilo o compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo y 2,2'-azobis-(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). Se pueden usar los iniciadores bien individualmente o en combinaciones y, de manera general, en una cantidad de aproximadamente 0,005 a 0,5 % en peso del peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. Principalmente, la persona experta conoce el modo de modificar la cantidad y el tipo de iniciador con el fin de modificar las propiedades del producto polimérico resultante, por ejemplo, su peso molecular medio.

20 Preferentemente, se usan como iniciadores, compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, dicloruro de 2,2'-azobis(2-aminopropano) o preferentemente persulfato de potasio, persulfato de amonio, agua oxigenada, de manera opcional en combinación con un agente reductor, por ejemplo, una amina o sulfito de sodio. La cantidad de iniciador, con respecto a los monómeros objeto de polimerización, generalmente varía de 10^{-3} a 1,0 % en peso, preferentemente de 10^{-2} a 0,1 % en peso. Los iniciadores se pueden añadir de forma completa o también sólo en parte al comienzo de la polimerización, con el consiguiente aporte de cantidad residual a lo largo del curso de la polimerización. En una realización preferida, la polimerización se inicia por medio de un iniciador azo y, tras alcanzar la temperatura máxima, se continúa con un sistema de iniciador redox con el fin de reducir el contenido de monómeros residuales.

30 En otra realización ventajosa, una vez que se ha completado la reacción de polimerización exotérmica, es decir, generalmente después de la temperatura máxima, se reduce más el contenido de monómeros residuales por medio de la adición posterior de iniciador redox.

40 En otra realización ventajosa de la invención, se aportan tanto el monómero como el coagultante polimérico al reactor de polimerización durante la polimerización. En general, inicialmente se introduce una parte, por ejemplo de 10 a 20 % de los monómeros y del coagultante polimérico. Tras el inicio de la polimerización, se lleva a cabo el aporte anteriormente mencionado, de manera opcional acompañado por otro aporte del iniciador de polimerización.

50 Además, también es posible retirar aceite y/o agua durante y/o después de la polimerización y, de manera opcional, añadir más coagultante polimérico. Debido a que la evaporación consume bastante energía, no obstante, preferentemente se optimiza el contenido de agua y de la sustancia oleosa en la dispersión monomérica de agua en aceite de manera que únicamente se evaporan pequeñas cantidades, si es que se produce, tras la polimerización.

De manera general, la temperatura de polimerización se encuentra entre 0 y 120 °C, preferentemente de 30 a 90 °C, más preferentemente de 50 a 70 °C. Se puede escoger la temperatura de polimerización en base a los parámetros cinéticos de descomposición del iniciador usado. Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo de tal forma que el sistema se purga con un gas inerte y se polimeriza bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno inerte. La conversión de la polimerización o el final de la polimerización se pueden detectar de forma sencilla determinando el contenido de los monómeros residuales. Los métodos para este fin resultan familiares para el experto en la técnica.

60 Los tiempos de polimerización son los mismos que los que se usan de manera convencional en la técnica, de manera general de 0,5 a 3 horas y preferentemente de 1 a 2,5 horas, aunque se podría usar un tiempo tan corto como media hora. No obstante, el intento de llevar a cabo una polimerización más rápida durante un período de tiempo más corto genera problemas a la hora de retirar calor. A este respecto, resulta muy preferido que el medio de polimerización se agite bien o de otro modo se agite durante la polimerización.

65

El equipamiento utilizado para la polimerización puede ser simplemente reactores estándar tales como los que se usan para las polimerizaciones de emulsión de aceite en agua o agua en aceite.

Tras la polimerización, puede resultar ventajoso enfriar la mezcla de reacción antes de añadir de manera opcional otros aditivos, tales como sales o ácidos, a la dispersión, preferentemente mediante agitación.

5 Con el fin de reducir el contenido de monómero residual, también es posible aumentar la temperatura durante el curso de la polimerización. De manera alternativa, también es posible usar iniciadores adicionales durante y al final de la polimerización y/o destructores de monómero residual.

10 Destructores de monómero residual dentro del significado de la invención son sustancias que modifican los monómeros polimerizables por medio de reacción química de manera que los convierten en no polimerizables, tal como dentro del significado de la invención ya no son monómeros. Se pueden usar sustancias que reaccionan con el doble enlace presente en los monómeros y/o sustancias que pueden iniciar una polimerización de manera más amplia para tal fin. Como destructores de monómero residual que reaccionan con enlace doble, por ejemplo se pueden usar agentes reductores, preferentemente sustancias a partir del grupo de ácidos y sales neutras de ácidos procedentes de azufre que presentan un número de oxidación menor que VI, preferentemente ditionita de sodio, tiosulfato de sodio, sulfito de sodio o disulfito de sodio y/o sustancias que presentan un grupo de ácido sulfhídrico, preferentemente hidrógeno sulfuro de sodio o compuestos del grupo de los tioles, preferentemente mercaptoetanol, dodecil mercaptano, ácido tiopropionico o sales de ácido tiopropiónico o ácido tiopropanosulfónico o sales de ácido tiopropanosulfónico, y/o sustancias del grupo de aminas, preferentemente del grupo de aminas con baja volatilidad, preferentemente diisopropanolamina o aminoetil etanolamina, y/o sustancias del grupo que comprenden sales de Bunte, formamida de ácido sulfínico, dióxido de azufre, disoluciones acuosas y orgánicas de dióxido de azufre, sulfato de hidroxilamonio o tiourea.

25 Preferentemente, la dispersión polimérica de agua en aceite presenta un contenido residual de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales de como máximo de 5.000 ppm, más preferentemente de como máximo 2.500 ppm, incluso más preferentemente de como máximo 1.000 ppm, todavía más preferentemente como máximo 800 ppm, del modo más preferido como máximo 600 ppm y en particular como máximo 400 ppm. En una realización preferida, la dispersión polimérica de agua en aceite presenta un contenido residual de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales de como máximo 200 ppm, mas preferentemente de como máximo 100 ppm, incluso más preferentemente de como máximo 75 ppm, todavía más preferentemente de como máximo 50 ppm, del modo más preferido de como máximo 30 ppm y en particular de como máximo 20 ppm.

35 Preferentemente, la dispersión de agua en aceite presenta un contenido residual de co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales de como máximo 5.000 ppm, más preferentemente de como máximo 2.500 ppm, incluso más preferentemente de como máximo 1.000 ppm, todavía más preferentemente de como máximo 800 ppm, del modo más preferido como máximo 600 ppm y en particular como máximo 400 ppm.

40 La etapa (b) del proceso de acuerdo con la invención transforma la dispersión monomérica de agua en aceite en una dispersión polimérica de agua en aceite.

Después y/o durante la reacción de polimerización de la etapa (b), se puede destilar la dispersión polimérica de agua en aceite resultante con el fin de reducir el contenido de disolvente.

45 En una realización preferida, el proceso de acuerdo con la invención comprende las etapas de

(a) preparar la dispersión monomérica de agua en aceite que comprende

50 - agua,
- una sustancia oleosa,
- un emulsionante de agua en aceite,
- un coagulante polimérico que presenta un peso molecular expresado en peso M_w de 75.000 a 350.000 g/mol y que se sintetiza a partir de

55 de 30 a 100 % en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acrililoiloxialquil trialquil amonio y/o haluros de alquencil trialquil amonio, y de 0 a 70 % en peso de co-monómeros insaturados etilénicamente no iónicos, y

60 - una mezcla de monómero de

65 de 1 a 99 % en peso, preferentemente de 1 a 60 % en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acrililoiloxialquil trialquil amonio, haluros de alquencil dialquil amonio, y de 1 a 99 % en peso, preferentemente de 40 a 99 % en peso, de co-monómeros insaturados etilénicamente no iónicos, y

- añadir un iniciador de radicales, llevando a cabo de este modo la polimerización por radicales de la mezcla monomérica.

5 Otros aspecto de la invención se refiere a una dispersión polimérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante, un coagulante polimérico y un polímero intercalado, obteniéndose la dispersión por medio del proceso descrito anteriormente.

10 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención pueden ser suspensiones poliméricas de agua en aceite o emulsiones poliméricas de agua en aceite o sus mezclas.

15 Preferentemente, las realizaciones preferidas que se refieren a la sustancia oleosa, agua, coagulante polimérico, emulsionante de agua en aceite y/o los otros constituyentes de la dispersión monomérica de agua en aceite (contenido, proporción relativa, naturaleza química, etc.) también se aplican a la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención.

20 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención son, como regla general, auto-inversoras, es decir, tiene lugar una inversión de fase cuando se vierte la emulsión en el interior del agua y los polímeros presentes en la dispersión se disuelven en agua. No obstante, la inversión de fase puede acelerarse mediante la adición de agentes humectantes (= inversores). Se pueden añadir estos agentes humectantes a la dispersión polimérica de agua en aceite o se pueden añadir al agua en la cual se introduce la dispersión.

25 Preferentemente, el agente humectante presenta un valor de HLB (balance hidrófilo-lipófilo) dentro del intervalo de 7 a 16, más preferentemente de 8 a 15, incluso más preferentemente de 9 a 14, del modo más preferido de 9,5 a 13,5 y en particular de 10 a 13. Preferentemente, el contenido del agente humectante se encuentra dentro de 0,005 a 25 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 10 % en peso, incluso más preferentemente de 0,1 a 75 % en peso, todavía más preferentemente de 1,0 a 4,0 % en peso y en particular de 1,5 a 3,5 % en peso, basado en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

30 Agentes humectantes preferentemente usados para invertir la dispersión polimérica de agua en aceite son alquifenoles etoxilados que presentan un grado de etoxilación de 5 a 20 o alcoholes grasos de etoxilato de 10 a 22 átomos de carbono, que presentan un grado de etoxilación de entre 5 y 20. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite pueden contener hasta 10 % en peso, basado en la dispersión total, del agente humectante que presenta un valor de HLB de más que 9, preferentemente al menos 10. Ejemplos de agentes humectantes que presentan un valor de HLB mayor que 10 son alquifenoles etoxilados, ésteres de dialquilo de sulfosuccinatos de sodio en los que el grupo alquilo no es menor que 3 átomos de carbono, jabones que proceden de ácidos grasos de 10 a 22 átomos de carbono y sales de metales alcalinos de sulfatos de alquilo o alquenilo de 10 a 26 átomos de carbono. Alcoholes grasos etoxilados y aminas etoxiladas también resultan apropiadas. Si se usan los agentes humectantes en la propia polimerización, se pueden obtener dispersiones poliméricas de agua en aceite particularmente finas divididas.

40 En una realización particularmente preferida, la naturaleza química del segundo emulsionante que puede estar presente en la dispersión monomérica de agua en aceite durante la polimerización es idéntica a la del agente humectante que se añade a la dispersión polimérica de agua en aceite tras la polimerización.

45 Preferentemente, la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención presenta un contenido de agua dentro del intervalo de 5,0 a 45 % en peso, más preferentemente de 10 a 40 % en peso, incluso más preferentemente de 15 a 35 % en peso, todavía más preferentemente de 20 a 30 % en peso, del modo más preferido de 22 a 29 % en peso y en particular de 24 a 28 % en peso.

50 En una realización particularmente preferida, el contenido de agua de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención se encuentra próximo al límite al cual la dispersión polimérica de agua en aceite se invierte para dar lugar a una dispersión polimérica de aceite en agua. Preferentemente, la auto-inversión tiene lugar cuando se añade al menos 100 % en peso, más particularmente al menos 75 % en peso, incluso más preferentemente al menos 50 % en peso, todavía más preferentemente al menos 30 % en peso, del modo más preferido al menos 20 % en peso y en particular al menos 10 % en peso de agua, basado en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

60 En una realización preferida de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención, el peso molecular medio expresado en peso M_w del polímero intercalado es mayor que el peso molecular medio expresado en peso M_w del coagulante polimérico. Las personas expertas saben como medir e influenciar el peso molecular medio expresado en peso del polímero intercalado, por ejemplo, por medio de modificación de la concentración de iniciador, la adición de agentes de transferencia de cadena y similares. Preferentemente, se determina el peso molecular medio expresado en peso por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), preferentemente usando 1,5 % de ácido fórmico como eluyente frente a los estándares de pululano, o mediciones reológicas.

65 Preferentemente, el polímero intercalado exhibe un grado de polimerización de al menos 90 %, más preferentemente de al menos 95 %, incluso más preferentemente de al menos 98 %, todavía más preferentemente de al menos 99 %, incluso más preferentemente de al menos 99,5 %.

del modo más preferido de al menos 99,5 % y en particular de al menos 99,9 %.

5 Preferentemente, el peso molecular medio expresado en peso del polímero intercalado es de al menos 1.000.000 g mol⁻¹, más preferentemente al menos 1.250.000 g mol⁻¹, incluso más preferentemente al menos 1.500.000 g mol⁻¹, todavía más preferentemente al menos 1.750.000 g mol⁻¹, del modo más preferido al menos 2.000.000 g mol⁻¹ y en particular de al menos 2.500.000 g mol⁻¹.

10 Preferentemente, el peso molecular medio expresado en peso del polímero intercalado es mayor que el peso molecular medio expresado en peso del polímero que se obtiene bajo exactamente las mismas condiciones pero en ausencia de cualquier sustancia oleosa (polimerización en disolución al contrario que la polimerización de emulsión inversa).

15 Preferentemente, la dispersidad de peso molecular M_w/M_n del polímero intercalado se encuentra dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferentemente de 1,5 a 3,5 y en particular de 1,8 a 3,2.

20 Preferentemente, el contenido de polímero intercalado se encuentra dentro del intervalo de 1,0 a 90 % en peso, más preferentemente de 5,0 a 80 % en peso, incluso más preferentemente de 15 a 65 % en peso, todavía más preferentemente de 25 a 60 % en peso, del modo más preferido de 30 a 55 % en peso y en particular de 35 a 50 % en peso, basado en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

25 Preferentemente, la proporción en peso relativa de polímero intercalado con respecto a coagulante polimérico se encuentra dentro del intervalo de 50:1 a 0,1:1, más preferentemente de 30:1 a 0,5:1, incluso más preferentemente de 20:1 a 1:1, todavía más preferentemente de 10:1 a 2:1, del modo más preferido de 8:1 a 5:1 y en particular de 7:1 a 6:1.

30 Preferentemente, el peso molecular medio expresado en peso M_w de la mezcla polimérica presente en la dispersión polimérica de agua en aceite, que comprende el polímero intercalado y el coagulante polimérico, se encuentra dentro de un intervalo por encima de 1,5 10⁶ g/mol, medido de acuerdo con el método GPC.

35 Preferentemente, el polímero intercalado es soluble en agua o se hincha con el agua.

Preferentemente, la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención presenta

35 - una viscosidad de disolución (de acuerdo con Brookfield) dentro del intervalo de 3.000 a 20.000 mPas, más preferentemente de 4.000 a 18.000 mPas, incluso más preferentemente de 5.000 a 16.000 mPas, del modo más preferido de 6.000 a 14.000 mPas y en particular de 7.000 a 9.000 mPas, en una dispersión acuosa de 1 % en peso; y/o

40 - una viscosidad de sal de al menos 750 mPas, más preferentemente de al menos 1.000 mPas, incluso más preferentemente de al menos 1.250 mPas, del modo más preferido de al menos 1.500 mPas y en particular de al menos 1.750 mPas.

45 A continuación en la tabla se muestran realizaciones preferidas A a D de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención.

Componente	A	B	C	D
Sustancia oleosa	líquido hidrófobo	hidrocarburo	hidrocarburo alifático	hidrocarburo alifático C10-C22
Emulsionante de agua en aceite	HLB 2-9	tensioactivo no iónico, HLB 2-9	tensioactivo no iónico HLB 3-8	éster de ácido graso de sorbitán
Coagulante polimérico procedente de	monómero soluble en agua catiónico	monómero de acuerdo con la fórmula (I)	haluro de (alq)acrilamidoalquil trialquil amonio	DIMAPA cuat.
polímero intercalado procedente de a) y b):				
a) derivado de ácido (alq)acrílico	monómero soluble en agua catiónico	monómero de acuerdo con la fórmula (I)	haluro de (alq)acrilolioxialquil trialquilo	ADAME cuat.
b) co-monómero insaturado etilénicamente	co-monómero insaturado etilénicamente soluble en agua no iónico	compuesto de fórmula general (II)	(alq)acrilamida	acrilamida

Variantes preferidas de 1 a 6 de las realizaciones A a D se recogen en la tabla siguiente:

componente [% en peso]	1	2	3	4	5	6
agua	5-45	10-40	15-35	20-30	22-29	24-28
sustancia(s) oleosa(s)	0,1-60	1,0-55	2,5-50	5,0-45	10-40	15-35
emulsionante(s) de agua en aceite, HLB 2-9	0,01-25	0,1-10	0,5-5,0	1,0-4,0	1,5-3,5	1,8-3,0
coagulante(s) polimérico(s)	0,01-30	0,1-20	0,5-15	1,0-10	3,0-8,0	4,5-6,5
polímero intercalado procedente de						
derivado(s) de ácido (alq)acrílico	0,1-30	0,5-25	1,0-20	2,5-17,5	5,0-15	7,5-12,5
co-monómero(s) insaturado(s) etilénicamente	1,0-90	2,5-75	5-60	10-50	20-40	25-35

En la tabla anterior, los porcentajes están basados en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

5 Los componentes preferidos de la dispersión polimérica de agua en aceite y su contenido respectivo son el resultado de las siguientes combinaciones de las realizaciones A a D con las variantes 1 a 6: A¹, A², A³, A⁴, A⁵, A⁶, B¹, B², B³, B⁴, B⁵, B⁶, C¹, C², C³, C⁴, C⁵, C⁶, D¹, D², D³, D⁴, D⁵ y D⁶. Por ejemplo, "C⁴" significa una combinación de la realización C con la variante 4, es decir, una dispersión polimérica de agua en aceite que contiene 25-75 % en peso de agua, 5,0-45 % en peso de al menos un hidrocarburo alifático, 3,0-9,0 % en peso de al menos un tensioactivo no iónico que presenta un valor de HLB de 3-8, 6,0-13 % en peso de al menos un coagulante polimérico procedente de un haluro de (alq)acrilamidoalquiltrialquilamonio, y al menos un polímero intercalado procedente de a) 2,5-17,5 % en peso de al menos un haluro de (alq)acriloiloxialquiltrialquilamonio y de b) 10-50 % en peso de al menos una (alq)acrilamida, en la que todos los porcentajes están basados en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

Preferentemente, las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención son líquidas. En comparación con los polvos, las dispersiones líquidas son más sencillas de dosificar. Normalmente, los polvos requieren un equipamiento de dosificación costoso.

Preferentemente, el contenido total de polímero de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención es de al menos 20 % en peso, más preferentemente de al menos 30 % en peso, incluso más preferentemente de al menos 35 % en peso, todavía más preferentemente de al menos 40 % en peso, del modo más preferido dentro del intervalo de 40 % en peso - 65 % en peso, y en particular de 45 % en peso a 50 % en peso, basado en el peso total de las dispersiones poliméricas de agua en aceite.

En una realización particularmente preferida de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención, la proporción en peso relativa de contenido total de polímero con respecto al contenido total de la sustancia oleosa se encuentra dentro del intervalo de 10:1 a 0,1:1, más preferentemente de 8:1 a 0,5:1, incluso más preferentemente de 6:1 a 0,75:1, todavía más preferentemente de 4:1 a 1:1, del modo más preferido de 3:1 a 1:1 y en particular de 2,5:1 a 1,5:1.

De manera opcional, las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención pueden contener otros componentes convencionales, por ejemplo, en forma de ácidos solubles en agua o solubles en aceite y/o sales. Preferentemente, el ácido se encuentra presente en unas cantidades de 0,1 a 3 % en peso y la sal en cantidades de 0,1 a 3 % en peso, cada uno relativo a la dispersión total, y el ácido y la sal juntos preferentemente se encuentran presentes en cantidades de 5 % en peso como máximo, preferentemente de 4 % en peso como máximo, con respecto al peso total de la dispersión.

Dichos otros componentes convencionales se pueden añadir antes, durante o después de la polimerización.

Pueden estar presentes ácidos orgánicos solubles en agua y/o ácidos inorgánicos. De manera más específica, los ácidos orgánicos solubles en agua apropiados son ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, preferentemente ácidos mono-, di- y policarboxílicos alifáticos o aromáticos y/o ácidos hidroxicarboxílicos, preferentemente ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico, especialmente y preferentemente ácido cítrico, ácido adípico y/o ácido benzoico. Ácidos inorgánicos apropiados son ácidos minerales solubles en agua, preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y/o ácido fosfórico. De forma muy particular, se prefieren ácido cítrico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico.

Se pueden usar sales de amonio, metal alcalino y/o metal alcalino térreo, preferentemente sales de amonio, sodio, potasio, calcio y/o magnesio, como sales solubles en agua. Dichas sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, preferentemente de un ácido carboxílico orgánico, ácido sulfónico, ácido fosfónico o un ácido mineral. Preferentemente, las sales solubles en agua son sales de ácido mono-, di- o policarboxílico alifático o

5 aromático, de un ácido hidroxicarboxílico, preferentemente ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico o ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. Preferentemente, se usa cloruro de sodio, sulfato de amonio y/o sulfato de sodio de forma muy particular en forma de sales solubles en agua. Preferentemente, no obstante, no se añade otra sal.

Las sales se pueden añadir antes, durante o después de la polimerización, llevándose a cabo la polimerización preferentemente en presencia de una sal soluble en agua.

10 Además, las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención pueden contener alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con aminas grasas en cantidades de hasta 30 % en peso, preferentemente hasta 15 % en peso y más preferentemente de hasta 10 % en peso, con respecto al coagulante polimérico. En este contexto, resultan específicamente más apropiados polialquilen glicoles, preferentemente polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloques de propileno/óxidos de etileno, con pesos moleculares de 50 a 50.000, preferentemente de 1.500 a 30.000, alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritritol y/o sorbitol como alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con aminas grasas que presentan C₆-C₂₂ en los residuos de alquilo o de alquileno.

20 Dichos poli(alcoholes funcionales) solubles en agua y/o sus productos de reacción con aminas grasas se pueden añadir antes, durante o después de la polimerización.

25 Preferentemente, las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención muestran un efecto de retención de acuerdo con el método de ensayo estándar de Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI), concretamente el método T261 pm-79 (es decir, el método de Britt Jar) de al menos 35 % o de al menos 37,5 %, más preferentemente de al menos 40 % o de al menos 42,5 %, incluso más preferentemente de al menos 45 % o de al menos 47,5 %, todavía más preferentemente de al menos 50 % o de al menos 52,5 %, del modo más preferido de al menos 55 % o de al menos 57,5 % y en particular de al menos 60 % o de al menos 62,5 %. En una realización preferida, las condiciones de ensayo se modifican como en el Ejemplo de Aplicación A-3.

30 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención presentan varias ventajas con respecto a las dispersiones convencionales poliméricas de agua en aceite, por ejemplo:

35 - se pueden obtener los polímeros intercalados que presentan un peso molecular elevado que dan lugar, entre otros, a unas propiedades reológicas mejoradas de las dispersiones poliméricas de agua en aceite;

- se puede variar la proporción molar de los monómeros iónicos con respecto a los monómeros no iónicos en el coagulante polimérico y/o en el polímero intercalado dentro de límites amplios sin deteriorar de manera significativa las propiedades esenciales de las dispersiones poliméricas de agua en aceite;

40 - la química del coagulante polimérico es considerablemente independiente de la química del polímero intercalado; y

45 - se pueden incorporar agentes de ramificación, reticuladores y otros agentes auxiliares de polimerización sin complicar el proceso de polimerización.

50 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención son útiles como aditivos en los procesos de separación sólido/líquido, por ejemplo, en la retención de la eliminación de agua de papel o de lodos en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Muestran un comportamiento de aplicación mejorado, especialmente en los que se refiere a la retención de ceniza en la retención de papel y en la eliminación de agua. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite que se obtienen de acuerdo con la invención presentan la ventaja inesperada de ser excelentes agentes auxiliares en la fabricación de papel, particularmente útiles como agentes de retención y de eliminación de agua en la fabricación de papel.

55 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención como floculante (agente de floculación), preferentemente en la fabricación de papel, preferentemente como coadyuvante de retención y/o como coadyuvante de drenaje.

60 Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la fabricación de papel o cartón, comprendiendo el proceso la etapa de (ii) añadir la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención a una suspensión celulósica acuosa. Preferentemente, el proceso además comprenden la etapa de (i) añadir otro coagulante polimérico a la suspensión celulósica, en el que la etapa (i) se lleva a cabo preferentemente antes que la etapa (ii).

65 Preferentemente, el proceso de la fabricación de papel comprende formar una suspensión celulósica, flocular la suspensión, de manera opcional someter a cizalladura mecánica la suspensión y de manera opcional re-flocular la suspensión, drenar la suspensión sobre una pantalla para formar una hoja y posteriormente secar la hoja, en el que la suspensión se flocula y/o se re-flocula mediante la introducción de la dispersión polimérica de agua en aceite de

acuerdo con la invención.

De manera sorprendente, se ha comprobado que las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención proporcionan un comportamiento mejorado en términos de retención mejorada y que incluso mantienen un buen drenaje y un buen comportamiento de formación. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite flocculan las fibras celulósicas y otros componentes de la reserva de fabricación de papel celulósico de manera más eficaz, induciendo de este modo mejoras en la retención.

En el proceso de fabricación de papel de acuerdo con la invención, la dispersión polimérica de agua en aceite se puede añadir a la reserva de fabricación de papel como único agente de tratamiento en el proceso de fabricación de papel, aunque preferentemente se puede añadir la dispersión polimérica de agua en aceite como parte del sistema de floculante multi-componente en el que se floccula la suspensión celulósica y posteriormente se re-floccula.

En un aspecto de la invención, se floccula la suspensión celulósica por medio de la dispersión polimérica de agua en aceite (agente de floculación) y posteriormente se re-floccula la suspensión celulósica mediante la adición posterior de la dispersión polimérica de agua en aceite (agente de re-floculación) o de manera alternativa, por medio de otro material de floculación (agente de re-floculación). De manera opcional, se degradan los flóculos formados antes de ser re-floculados, por medio de la aplicación de, por ejemplo, cizalladura mecánica. Por ejemplo, esto se puede llevar a cabo haciendo pasar la suspensión celulósica flocculada a través de una o más etapas de cizalladura tal como tamiz centrífugo o una bomba de abanico, etc.

En una forma alternativa de la invención, se floccula la suspensión celulósica mediante la introducción de un material de floculación (agente de floculación) y se re-floccula la suspensión celulósica mediante la introducción de la dispersión polimérica de agua en aceite (agente de re-floculación). De manera opcional, se degradan los flóculos antes de la re-floculación.

Se puede re-floccular la suspensión celulósica mediante la introducción de un agente de floculación en la suspensión en cualquier posición apropiada. Esto se puede llevar a cabo por ejemplo antes de una de las etapas de bombeo o antes del tamiz centrífugo o incluso después del tamiz centrífugo. Posteriormente, se puede re-floccular la suspensión celulósica en cualquier punto una vez que ha sido flocculada. Se pueden añadir el agente de floculación y el agente de re-floculación en estrecha proximidad, por ejemplo sin ninguna etapa de cizalladura entre las adiciones. Preferentemente, existe al menos una etapa de cizalladura (escogida entre limpieza, bombeo y etapas de mezcla) que separa la adición del agente de floculación y del agente de re-floculación. De manera deseable, cuando se aplica el agente de floculación antes de la etapa de cizalladura, por ejemplo una bomba de abanico o un tamiz centrífugo, se puede añadir el agente de re-floculación después de la etapa de cizalladura. Esto puede ser inmediatamente después de la etapa de cizalladura o, de manera más normal, mucho después. De este modo, se puede añadir el agente de floculación antes de la bomba de abanico y se puede añadir el agente de re-floculación después del tamiz centrífugo.

Por consiguiente, se añade la dispersión polimérica de agua en aceite como agente de floculación y/o como agente de re-floculación.

De manera deseable, se puede añadir la dispersión polimérica de agua en aceite a la reserva con una dosificación de 5 a 5.000 ppm, más preferentemente de 50 a 2.500 ppm, del modo más preferido de 200 a 1.000 ppm, basado en los contenidos de sólidos.

Cuando se usa la dispersión polimérica de agua en aceite en el proceso de fabricación de papel como parte de un sistema de floculación de multi-componente, se puede añadir como agente de floculación y/o como agente de re-floculación. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención el sistema de floculación multi-componente comprende la dispersión polimérica de agua en aceite y un material de floculación diferente. Este material de floculación puede ser cualquiera del grupo que consiste en polímeros solubles en agua, microperlas poliméricas insolubles en agua, polisacáridos no cocidos en forma de partículas y materiales inorgánicos. Materiales de floculación apropiados incluyen materiales inorgánicos tales como materiales silíceos, alumbre, cloro hidrato de aluminio y poli(cloruro de aluminio).

Cuando el material de floculación es un polímero soluble en agua, puede ser cualquier polímero soluble en agua apropiado, por ejemplo biopolímeros, tales como almidones no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros u otros polisacáridos. El material floculante también puede ser cualquier polímero soluble en agua, sintético, catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

El material de floculación puede ser un material silíceo que se encuentra en forma de composición aniónica de micro-partículas. Los materiales silíceos incluyen partículas con base de sílice, sílice coloidal, microgeles de sílice, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, borosilicatos, polialuminosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas y arcillas. Preferentemente, las arcillas son arcillas de hinchamiento, por ejemplo puede ser típicamente una arcilla de tipo bentonita. Las arcillas preferidas se hinchan en agua e incluyen arcillas que se hinchan en agua de forma natural o arcillas que se pueden modificar, por ejemplo por medio de intercambio iónico para dar lugar a las

arcillas que se hinchan en agua. Arcillas que se hinchan en agua apropiadas incluyen, pero no se limitan a, las arcillas frecuentemente denominadas hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas y sepiolitas.

5 De manera alternativa, el material de floculación es una sílice coloidal, escogida entre polisilicatos y polialuminosilicatos. Esto incluye microgeles polisilícicos de poli-partículas de área superficial mayor que $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo microgeles de polialuminio de poli-partículas o poli(ácido silícico) de aluminato. Además el material de floculación puede ser un ácido silícico coloidal.

10 El material de floculación también puede ser un borosilicato coloidal. El borosilicato coloidal se puede preparar poniendo en contacto una disolución acuosa diluida de un silicato de metal alcalino con una resina de intercambio iónico para producir ácido silícico y posteriormente formando un talón mezclando una disolución acuosa diluida de un borato de metal alcalino con un hidróxido de metal alcalino para formar una disolución acuosa que contiene de 0,01 a 30 % de B_2O_3 , presentando un pH de 7 a 10,5.

15 La suspensión celulósica de reserva puede comprender una carga. La carga puede ser cualquiera de los materiales de carga tradicionalmente usados. Por ejemplo, la carga puede ser arcilla tal como caolín, o la carga puede ser carbonato de calcio que podría ser carbonato de calcio molido o en particular carbonato de calcio precipitado, o puede resultar preferido usar dióxido de titanio como material de carga. Ejemplos de otros materiales de carga también incluyen cargas poliméricas sintéticas. La reserva de fabricación de papel puede comprender cualquier cantidad apropiada de carga. De manera general, la suspensión celulósica comprende al menos 5 % en peso de material de carga. Típicamente la cantidad de carga puede ser de hasta 40 % o más, preferentemente entre 10 % y 40 % de carga.

25 El material floculante usado junto con la dispersión polimérica de agua en aceite puede ser un polímero soluble en agua, ramificado, aniónico, no iónico, catiónico o anfótero que ha sido formado a partir de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua o mezcla de monómeros. Por ejemplo, el polímero ramificado soluble en agua puede exhibir a) una viscosidad intrínseca de $1,5 \text{ dl/g}$ y/o una viscosidad de Brookfield salina por encima de aproximadamente $2,0 \text{ mPas}$.

30 De manera alternativa, el material de floculación usado junto con la dispersión polimérica de agua en aceite incluye micropartículas poliméricas anfóteras o aniónicas reticuladas.

35 Un proceso particularmente preferido emplea un sistema de floculación de multi-componente que comprende como agente de floculación la dispersión polimérica de agua en aceite y posteriormente como agente de refloculación un material de floculación aniónico. El material de floculación aniónico incluye materiales silíceos tales como sílices de micropartículas, polisilicatos, microperlas poliméricas aniónicas y polímeros aniónicos solubles en agua, incluyendo polímeros solubles en agua tanto lineales como ramificados.

40 Preferentemente, el proceso de fabricación de papel de acuerdo con la invención es para la fabricación de un papel que presenta un peso de área de al menos 15 g/m^2 más preferentemente de al menos 20 g/m^2 , incluso más preferentemente de 25 g/m^2 , todavía más preferentemente de al menos 30 g/m^2 , del modo más preferido de al menos 35 g/m^2 y en particular de al menos 40 g/m^2 .

45 En una realización particularmente preferida del proceso de fabricación de papel, se añade otro coagulante polimérico a la suspensión celulósica, preferentemente antes de que se introduzca la dispersión polimérica de agua en aceite, es decir, preferentemente el punto de alimentación de dicho otro coagulante polimérico se encuentra ubicado "aguas arriba" de la máquina de papel con respecto al punto de alimentación de la dispersión polimérica de agua en aceite. Por ejemplo, el punto de alimentación del otro coagulante polimérico puede estar antes de una de las etapas de bombeo o antes del tamiz centrífugo. El otro coagulante polimérico y la dispersión polimérica de agua en aceite se puede añadir en estrecha proximidad, por ejemplo sin ninguna etapa de cizalladura entre las adiciones.

50 Dicho otro coagulante puede ser idéntico en estructura y/o distribución de peso molecular que el coagulante polimérico que se encuentra presente en la dispersión polimérica de agua en aceite y en presencia del cual se lleva a cabo la reacción de polimerización in situ. Preferentemente, no obstante, dicho otro coagulante polimérico difiere del coagulante polimérico que se encuentra presente en la dispersión polimérica de agua en aceite. Las realizaciones preferidas del coagulante polimérico descritas anteriormente en conexión con la dispersión polimérica de agua en aceite también se aplican a dicho otro coagulante polimérico que, de manera adicional, se emplea preferentemente en el proceso para la fabricación de papel.

60 Preferentemente, el otro coagulante polimérico procede (se sintetiza a partir) de

- de 30 a 100 % en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acrilolil-oxialquil trialquil amonio y/o haluros de alqueniil trialquil amonio y/o haluros de dialqueniil dialquilo amonio; y de 0 a 70 % en peso de co-monómeros no iónicos; o
- un copolimerizado de epiclorhidrina y dialquilamina.

De manera sorprendente, se ha encontrado que cuando se emplea la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención como agente de floculación en un sistema de floculación dual, se pueden combinar una excelente retención y comportamiento de drenaje, respectivamente, con una buena formación. Normalmente, el comportamiento de retención/drenaje y el comportamiento de formación son antagónicos uno con respecto al otro, pero de manera sorprendente, las propiedades de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención resultan ventajosas en ambos casos. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite muestran una retención de ceniza considerablemente mejorada, que es una medida bien establecida para el comportamiento de retención y de drenaje.

Cuando se comparan las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención con dispersiones poliméricas de agua en aceite convencionales, que no contienen coagulante polimérico, los valores de retención de ceniza son considerablemente mejores.

Además, cuando se comparan las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención con las dispersiones poliméricas de agua en agua convencionales, que no contienen la sustancia oleosa, es considerablemente mejor.

De manera sorprendente, se puede conseguir otra mejora de la eficacia de retención y de drenaje de la dispersión polimérica de agua en aceite mediante la adición de otro coagulante polimérico a la suspensión celulósica.

Ejemplos

Métodos de determinación de la viscosidad

Viscosidad de la disolución - composición polimérica acuosa con un contenido de polímero de 1 % en peso:

Se determina la viscosidad de Brookfield usando un viscosímetro de Brookfield RVT-DV II. Se pesa la cantidad requerida para preparar 300 ml de una disolución de 1,0 % en peso (basado en el contenido de polímero) en una balanza analítica por medio de una jeringa. Se lleva a un vaso de precipitados con 300 ml de agua desmineralizada. Posteriormente, se agita el agua inicialmente introducida con un agitador magnético (40/7) a una intensidad tal que se forme un cono que alcance la parte inferior del vaso de precipitado (aproximadamente 900 rpm). En este momento se inyecta de forma rápida el polímero en el interior de este "embudo de agitación". Trascorrido un minuto se retira el agitador magnético y se continúa la agitación por medio de un agitador de dedo durante 30 minutos a 300 ± 10 upm. Se ajusta la temperatura hasta 20 ± 1 °C y se deja reposar la mezcla durante 5 min. Posteriormente, se sumerge un huso n°. 3 lentamente en la mezcla y se mide la viscosidad a 5 upm, con la condición de que el valor secante sea constante durante 1 minuto.

Viscosidad de la sal:

Se prepara una mezcla acuosa que contiene 0,9 % en peso de polímero basado en el contenido de polímero activo. Se diluyen 30 g de dicha mezcla acuosa mediante la adición de una disolución de 30 g de cloruro de sodio en 270 ml de agua. Se agita la mezcla total durante 30 minutos. Se ajusta la temperatura a 20 °C y se deja reposar la mezcla durante 5 minutos. Posteriormente, se introduce lentamente un huso de N°. 1 en la mezcla y se mide la viscosidad a 10 upm, con la condición de que el valor sea constante durante 1 minuto. Se evitan de manera estricta las burbujas de aire en el huso.

Ejemplos

Ejemplos comparativos C-1, C-2 y C-3 (ausencia de coagulante polimérico):

Ejemplo Comparativo C-1:

Se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite a partir de 15,744 kg de agua, 25,111 kg de alcano C₁₆-C₂₀, 3,348 kg de una composición de emulsionante que contenía un éster de ácido graso de sorbitán y un etoxilado de alcohol graso, 10,613 kg de ADAME cuat. (80 % en peso) (es decir, (met)acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo) y 59,929 kg de acrilamida (50 % en peso). Se ajustó el valor de pH a 3 mediante la adición de ácido sulfúrico. Se inició la polimerización por radicales mediante la adición de un iniciador azo.

Ejemplo Comparativo C-2:

Se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite a partir de 21,440 kg de agua, 25,890 kg de alcano C₁₆-C₂₀, 3,702 kg de una composición de emulsionante que contenía un éster de ácido graso de sorbitán y un etoxilado de alcohol graso, 12,750 kg de ADAME cuat. (80 % en peso) y 50,162 kg de acrilamida (50 % en peso). Se ajustó el valor de pH a 3 mediante la adición de ácido sulfúrico. Se inició la polimerización por radicales mediante la adición del mismo sistema de iniciador que en el ejemplo comparativo C-1.

Ejemplo Comparativo C-3:

5 Se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite a partir de 16,836 kg de agua, 22,474 kg de alcano C₁₆-C₂₀, 3,532 kg de una composición de emulsionante que contenía un éster de ácido graso de sorbitán y un etoxilado de alcohol graso, 20,811 kg de ADAME cuat. (80 % en peso) y 44,495 kg de acrilamida (50 % en peso). Se ajustó el valor de pH a 3 mediante la adición de ácido sulfúrico. Se inició la polimerización por radicales mediante la adición del mismo sistema de iniciador que en los ejemplos comparativos C-1 y C-2.

	C-1	C-2	C-3
Derivado de ácido (alq)acrílico	ADAME cuat.	ADAME cuat.	ADAME cuat.
Co-monómero	acrilamida	acrilamida	acrilamida
Naturaleza catiónica	22 % en peso	29 % en peso	43 % en peso

10 Ejemplo Comparativo C-4 (ausencia de sustancia oleosa/emulsionante):

15 Se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite a partir de 31,953 kg de agua, 5,569 kg de ADAME cuat. (80 % en peso), 26,720 kg de acrilamida (50 % en peso) y 31,572 kg de coagulante polimérico PC-2. Se ajustó el valor de pH a 5 mediante la adición de ácido sulfúrico. Se inició la polimerización por radicales mediante la adición de un iniciador de radicales.

Ejemplo Comparativo C-5 (presencia de un coagulante polimérico procedente de DADMAC):

20 Se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite a partir de 296,7 g de alcano C₁₆-C₂₀, 58,2 g de una composición de emulsionante que contiene un éster de ácido graso de sorbitán y un etoxilato de alcohol graso, 125,4 g de ADAME cuat. (80 % en peso), 708,0 g de acrilamida (50 % en peso) y 170,2 g de coagulante polimérico PC-1. Se inició la polimerización por radicales mediante la adición de un sistema de iniciador.

25 Ejemplos de la invención 1-1 (presencia de coagulante polimérico procedente de DIMAPA cuat.).

30 Se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite a partir de 0,827 kg de agua, 24,067 kg de alcano C₁₆-C₂₀, 5,856 kg de una composición de emulsionante que contiene un éster de ácido graso de sorbitán y un etoxilato de alcohol graso, 10,172 kg de ADAME cuat. (80 % en peso), 57,430 kg de acrilamida (50 % en peso) y 13,806 kg de coagulante polimérico PC-2. Se inició la polimerización por radicales mediante la adición de un sistema de iniciador.

	C-5	I-1
Derivado de ácido (alq)acrílico	ADAME cuat.	ADAME cuat.
Co-monómero	acrilamida	acrilamida
Naturaleza catiónica (polímero intercalado)	22 % en peso	22 % en peso
coagulante polimérico	poli(DADMAC)	poli(DIMAPA cuat.)

La naturaleza catiónica del polímero polimerizado a partir de las dispersiones monoméricas de agua en aceite del ejemplo comparativo C-1, ejemplo comparativo C-5 y ejemplo de la invención I-1 fue idéntica (22 % en peso).

35 La naturaleza catiónica de los polímeros polimerizados a partir de las dispersiones monoméricas de agua en aceite de los ejemplos comparativos C-2 y C-3, no obstante, fue mayor (29 % en peso y 43 % en peso, respectivamente). Esta diferencia debe tenerse en cuenta cuando se comparan los ejemplos de la invención con los ejemplos comparativos.

40 Además de la ausencia de coagulante polimérico catiónico del ejemplo comparativo C-1 y la presencia de coagulantes poliméricos en los ejemplos comparativos C-5 y ejemplos de la invención I-1, respectivamente, existen pequeñas diferencias en las condiciones experimentales que, no obstante, no alteran de forma considerable la comparabilidad del ejemplo de la invención I-1 con los ejemplos comparativos C-1 y C-5.

45

Coagulantes poliméricos PC-1 a PC-6:

	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7
procede de	DADMAC	DIMAPA cuat	DIMAPA cuat	DIMAPA cuat	DIMAPA cuat	epiclorhidrin a dimetilamina	DIMAPA cuat. (97 % en peso), acrilamida (3 % en peso)
contenido de polímero [% en peso]	60	40	24,2	24,2	23,2	50,5	100 (seco)
Mw [g/mol ¹]	1.500.000	180.000	60.000	200.000	1.200.000	40.000	n.d.
n.d. no determinado							

Ejemplos de aplicación A-1 a A-3:

5

Ejemplos de aplicación 1:

10

Se determinó la retención mediante el uso de un aparato DSF 03 a partir de Mütek BTG por medio de la adición de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención a suspensiones específicas de pasta de papel.

15

A tal fin, se ajustó la concentración de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención hasta un valor de 0,1 % en peso usando agua desionizada. Se diluyó una suspensión de pasta de papel (75 % en peso de TMP, 15 % en peso de celulosa, 10 % en peso de rechazos de SM, Norske Skog, Walsum) con agua corriente hasta aproximadamente una densidad de tejido de 1 % en un dispositivo de ensayo de refinado de Schopper-Riegler. Tras medir la densidad del tejido (1,22 % en peso), se llevaron a cabo los ensayos de retención a 3 concentraciones diferentes de dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención (400/800/1200 g/l). Se mantuvo la mezcla de pasta papelera-agua a 800 min⁻¹ durante 15 s, 1000 min⁻¹ durante 10 s y 800 min⁻¹ durante 10 s. Se aportó la dispersión polimérica diluida después de los primeros 10 s y se retiró el filtrado de retención después de otros 15 s, se hizo pasar a través de un filtro de calidad de Schwarzband y se secó hasta peso constante a 105 °C durante 1 hora.

25

Con el fin de determinar la retención de ceniza, se llevó a cabo la formación de cenizas a 550 °C durante 2 h y se re-pesó la ceniza en condicione absolutamente seca:

$$\% \text{ de Retención} = \frac{PD \text{ flujo interior} - PD \text{ flujo exterior}}{PD \text{ flujo interior}} \times 100$$

$$\% \text{ de Retención de ceniza} = \left(1 - \frac{PD \text{ flujo exterior} - \text{flujo exterior de ceniza}}{PD \text{ flujo interior} \times \text{flujo interior de ceniza}} \right) \times 100$$

30

PD flujo interior: densidad de la pasta papelera de flujo interior (suspensión de pasta papelera) en % en peso
 PD flujo exterior: densidad de la pasta papelera de filtrado en % en peso
 Flujo exterior de ceniza: porcentaje de residuo de combustión mineral en % en peso del filtrado (remolino)
 Flujo interior de ceniza: porcentaje de residuo de combustión mineral en % en peso de flujo interior (suspensión de pasta papelera).

35

Los resultados se recogen en la tabla siguiente y se muestran en la Figura 1:

Nº	Aditivo 1 tras 0 s		Aditivos 2 tras 20 s		Retención total [%]	Retención de ceniza [%]
	Otro coagulante polimérico	Cantidad añadida [kg/t]	Ejemplos	Cantidad añadida [kg/t]		
0	-	-	-	-	70,7	26,7
1	-	-	C-1	800	74,1	37,8
2	-	-	C-2	800	73,9	39,4
3	-	-	C-3	800	74,7	42,4
4	-	-	I-1	800	77,6	52,3

Nº	Aditivo 1 tras 0 s		Aditivos 2 tras 20 s		Retención total [%]	Retención de ceniza [%]
	Otro coagulante polimérico	Cantidad añadida [kg/t]	Ejemplos	Cantidad añadida [kg/t]		
5	PC-3	500	C-1	800	76,3	43,1
6	PC-4	500	C-1	800	74,8	41,7
7	PC-5	500	C-1	800	75,6	42,6
8	PC-6	500	C-1	800	74,8	41,1
9	PC-7	500	C-1	800	75,7	46,5
10	PC-3	500	C-2	800	73,5	39,7
11	PC-4	500	C-2	800	75,1	42,1
12	PC-5	500	C-2	800	76,0	43,4
13	PC-6	500	C-2	800	74,9	40,2
14	PC-7	500	C-2	800	76,2	44,8
15	PC-3	500	C-3	800	76,0	46,7
16	PC-4	500	C-3	800	77,3	51,0
17	PC-5	500	C-3	800	77,1	50,0
18	PC-6	500	C-3	800	75,4	44,3
19	PC-7	500	C-3	800	78,7	52,9
20	PC-3	500	I-1	800	78,2	57,1
21	PC-4	500	I-1	800	84,4	68,0
22	PC-5	500	I-1	800	80,2	58,7
23	PC-6	500	I-1	800	83,7	65,9
24	PC-7	500	I-1	800	81,5	63,2

5 La comparación de medición nº. 4 con las mediciones nos. 1 a 3 muestran que las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención (I-1) son mejores con respecto a las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con al técnica anterior que presentan la misma naturaleza catiónica (22 % en peso, C-1).

10 Por tanto, la polimerización de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de manera opcional los co-monomeros presentes insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales en presencia del coagulante polimérico produce propiedades que no se consiguen omitiendo el coagulante polimérico cuando se produce la polimerización de los monómeros.

15 Además, una comparación de los grupos de mediciones nos 5-9, 10-14, 15-19 y 20-24 con otro revela que el otro coagulante polimérico (aditivo 1) mejora considerablemente el comportamiento de drenaje de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención (I-1), al tiempo que el comportamiento de drenaje de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de la técnica anterior a varios valores de naturaleza catiónica mejora considerablemente (C-1 a C-3). De este modo, existe un sorprendente efecto sinérgico cuando se emplea el otro coagulante polimérico en combinación con las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención.

20 *Ejemplo de aplicación A-2:*

Por medio del uso de un aparato de Mutek BTG DFS 03, se determinó la retención por analogía a las condiciones experimentales del ejemplo de aplicación 1.

25 Se llevaron a cabo los experimentos sobre papel residual que presentaba una densidad de tejido de 0,5 % en peso (60 % de DIP (parte desprovista de tinta) y 40 % de madera molida, potencial zeta -15,4 mV a 0,242 µs).

Muestras sometidas a ensayo

30 C-1 39 % activo 7,520 mPa * s
 C-5 37 % activo 6,980 mPa * s
 I-1 37 % activo 8,540 mPa * s (viscosidad medida en una disolución de 1 % en peso)
 dosificación: 200, 400 y 600 ppm a aproximadamente 5 g (horno de secado)

Los resultados se recogen en la tabla siguiente y se muestran en las Figuras 2 a 4:

N°.	Ejemplo	Conc. de activo	Retención	Turbidez	Retención de ceniza	
					a 550 °C	a 900 °C
1	blanco 1	0,195 %	61,5 %	345 NTU	11,9 %	15,3 %
11	blanco 2	0,199 %	60,6 %	352 NTU	14,5 %	14,4 %
15	blanco 3	0,204 %	59,8 %	357 NTU	9,7 %	13,1 %
2	200 ppm C-1	0,163 %	67,8 %	150NTU	35,8 %	36,5 %
5	200 ppm C-5	0,163 %	167,9 %	1161NTU	34,6 %	37,9 %
8	200 ppm I-1	0,154 %	69,7 %	127 NTU	40,4 %	43,2 %
3	400 ppm C-1	0,132 %	73,9 %	132 NTU	47,9 %	50,8 %
6	400 ppm C-5	0,134 %	73,6 %	96 NTU	48,3 %	50,9 %
9	400 ppm I-1	0,122 %	75,9 %	75 NTU	54,5 %	56,7 %
4	600 ppm C-1	0,109 %	78,6 %	67 NTU	59,5 %	61,5 %
7	600 ppm C-5	0,107 %	78,9 %	90 NTU	61,5 %	63,5 %
10	600 ppm I-1	0,090 %	82,2 %	51 NTU	69,4 %	70,8 %
1	densidad de tejido	0,506 %	5,065 g/l			
2	densidad de tejido	0,507 %	5,070 g/l			

5 Los experimentos revelaron que la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con al invención (I-1) es superior con respecto a las dispersiones poliméricas de agua en agua comparativas (C-1 y C-5).

Ejemplo de aplicación A-3:

10 Se llevaron a cabo mediciones de eliminación de agua por medio del método de Schopper-Riegler modificado. Se determinaron la retención y la retención de ceniza de acuerdo con el método de Britt-Jar. Se fabricaron hojas de papel de laboratorio para determinar la formación.

Los resultados se recogen en la tabla siguiente y se muestran en las Figuras 5 y 6:

12 g/l, 31,8 % de ceniza ceniza a 900 °C ejemplo		retención de Britt-Jar 1200 rpm, 0,5 l		Formación de hoja Rapid-K6then	
		F retención total = 6000 [%]	F retención total = 1908 [%]	Peso de área [g/m ²]	Formación
		49,8	16,5	51,0	5,44
750 g/t	C-1	54,9	35,0	54,5	7,12
100 g/t	C-1	60,4	46,5	56,7	7,86
550 g/t	I-1	58,5	42,2	5,5	6,23
750 g/t	I-1	62,4	48,5	58,6	6,60
1500 g/t	I-1	74,3	66,1	61,8	8,85

15 Se pueden mejorar la retención, la retención de ceniza y la formación aumentando la dosificación de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la técnica anterior (C-1; Figura 5).

20 No obstante, se pueden conseguir los mismos resultados a dosificaciones menores e incluso mejores resultados por medio de la dispersión polimérica de acuerdo con la invención (I-1; Figura 6).

Ejemplo de Aplicación A-4:

25 Se comparó el comportamiento de retención y de drenaje de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención (I-1) con el comportamiento de retención y drenaje de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la técnica anterior (C-4).

30 Se acondicionó celulosa (75 % de fibra corta, 25 % de fibra larga; refinado 31 °SR) a una mezcla de trabajo que comprendía 65 % de celulosa y 35 % de tiza (GCC). La mezcla de trabajo presentó una concentración de 3 g/l.

Schopper Riegler: Se homogeneizó papel estándar recuperado con una composición de 80 g de papel recuperado, 7 g de arcilla de China y 1913 g de agua corriente a 3000 rpm durante 15 minutos. Posteriormente, se preparó una suspensión de trabajo que presentaba una concentración de 3 g/l.

- 5 Se determinó la retención por medio de un aparato DFS 04 de Müttek BTG. Se mezclaron 1000 ml de suspensión de trabajo con la dispersión polimérica y se sometieron a cizalladura a 1000 rpm durante 10 segundos. Posteriormente, se drenó un volumen de aproximadamente 200 ml a 600 rpm a través de un tamiz (luz de malla 40/0,22). Se calculó la retención de sólidos del filtrado y se determinó la retención de ceniza tras incineración (550 °C).
- 10 También se midió la velocidad de drenaje por medio de un aparato DFS 04. El sistema presenta la ventaja de que es posible prefijar el perfil de ensayo, el tiempo de incubación y la velocidad de agitación de manera electrónica, excluyendo de este modo fuentes de error durante el ensayo.
- 15 Como segunda referencia, este método también incluye la medición de la velocidad de drenaje (tiempo de retención) de acuerdo con Schopper-Riegler. Se emplearon dosificaciones de 100, 200 y 300 ppm con respecto a 3 g/l de mezcla de trabajo. Tras la dosificación de la dispersión polimérica, se agitó al mezcla tres veces.

La tabla siguiente recoge los resultados.

- 20 Las disoluciones sometidas a los ensayos se proporcionaron a una concentración de 1 % de sustancia activa.

Ejemplo	Tiempo de retención [s]			Retención total [%]		Retención de ceniza [%]	
	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	800 ppm	400 ppm	800 ppm
C-4	79,3	54,9	41,8	67,5	69,6	27,6	28,0
I-1	45,2	25,2	17,6	74,9	79,5	40,0	53,7
blanco	141,3			60,2		11,0	

- 25 Los experimentos revelaron que la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención (I-1) es superior con respecto a la dispersión polimérica de agua en agua comparativa (C-4) en drenaje estándar de papel recuperado así como también en comportamiento de retención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una dispersión polimérica de agua en aceite que comprende las etapas de
- 5 (a) preparar una dispersión monomérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de agua en aceite, un coagulante polimérico, un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de manera opcional uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales; y
- 10 (b) polimerizar por medio de radicales el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y de manera opcional el uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales presentes, para dar lugar de este modo a un polímero intercalado;
- en el que el coagulante polimérico procede de al menos un monómero que se escoge entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acriloxialquiltrialquil amonio y haluros de alquenil trialquil amonio.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia oleosa es un hidrocarburo alifático.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el emulsionante de agua en aceite presenta un valor de HLB dentro del intervalo de 2 a 9.
- 20 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el derivado de ácido (alq)acrílico es un monómero catiónico que se escoge entre el grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acriloxialquiltrialquil amonio, haluros de alquenil trialquil amonio y haluros de dialquenil dialquilo amonio.
- 25 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno o más co-monómeros insaturados etilénicamente comprende (alq)acrilamida.
- 30 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 50 % en moles, basado en la cantidad total de derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales y los co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales.
- 35 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- la sustancia oleosa es un hidrocarburo alifático que contiene de 6 a 30 átomos de carbono; y/o
 - el coagulante polimérico procede de uno o más monómeros que comprenden un haluro de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio; y/o
 - 40 - el derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales es un haluro de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio; y/o
 - los co-monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables por medio de radicales comprenden acrilamida.
- 45 8. Una dispersión polimérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de agua en aceite, un coagulante polimérico y un polímero intercalado, obteniéndose la dispersión por medio del proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 50 9. La dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el peso molecular medio expresado en peso M_w del polímero intercalado es mayor que el peso molecular medio expresado en peso M_w del coagulante polimérico.
10. La dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, que presenta
- 55 - una viscosidad de disolución dentro del intervalo de 3.000 a 20.000 mPas; y/o
- una viscosidad de sal de al menos 750 mPas.
- 60 11. La dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que contiene
- de 10 a 90 % en peso de agua,
 - de 0,1 a 60 % en peso de al menos una sustancia oleosa;
 - de 0,1 a 25 % en peso de al menos un emulsionante de agua en aceite;
 - de 0,1 a 30 % en peso de al menos un coagulante polimérico; y

- al menos un polímero intercalado procedente de

- 5 - de 0,1 a 30 % en peso de al menos un derivado de ácido (alq)acrílico polimerizable por medio de radicales; y
 - de 1,0 a 90 % en peso de al menos un co-monómero insaturado etilénicamente y polimerizable por medio de radicales.

estando todos los porcentajes basados en el peso total de la dispersión.

10 12. El uso de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 como floculante.

15 13. Un proceso para la fabricación de papel o cartón, comprendiendo el proceso la etapa de añadir la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 a una suspensión celulósica acuosa.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que se añade otro coagulante polimérico a la suspensión celulósica.

20

Figura 1

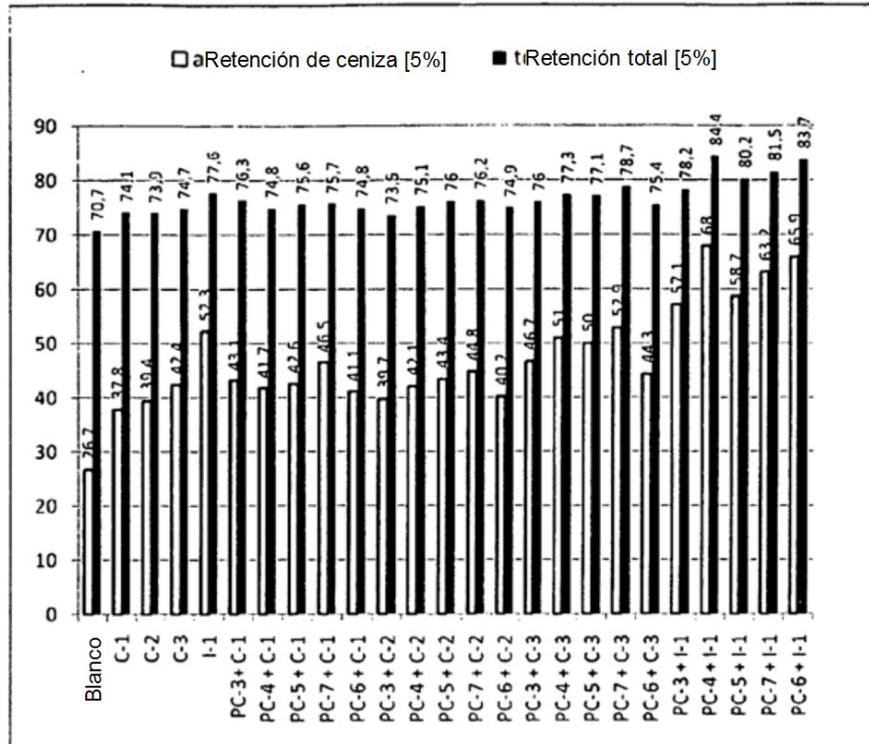


Figura 2

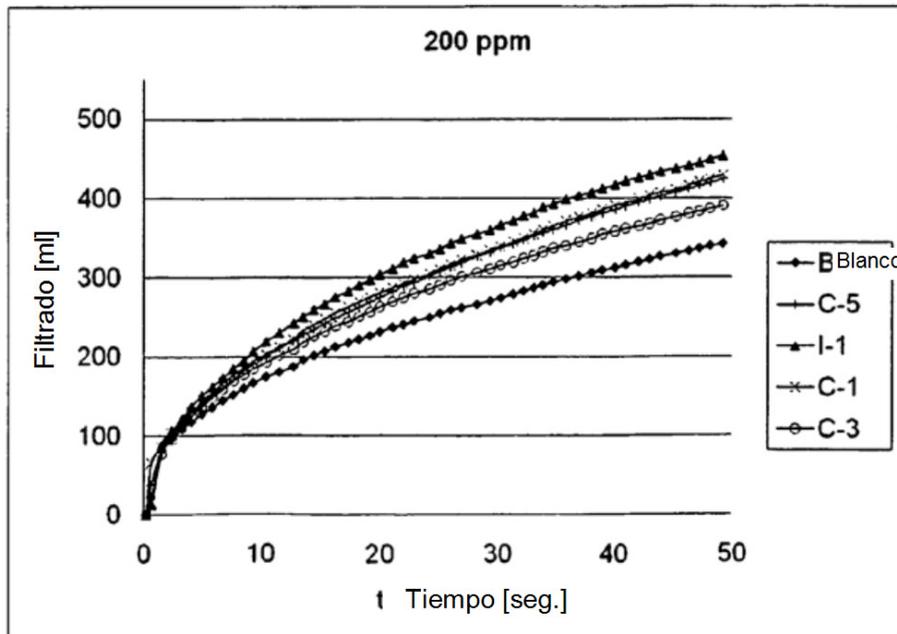


Figura 3

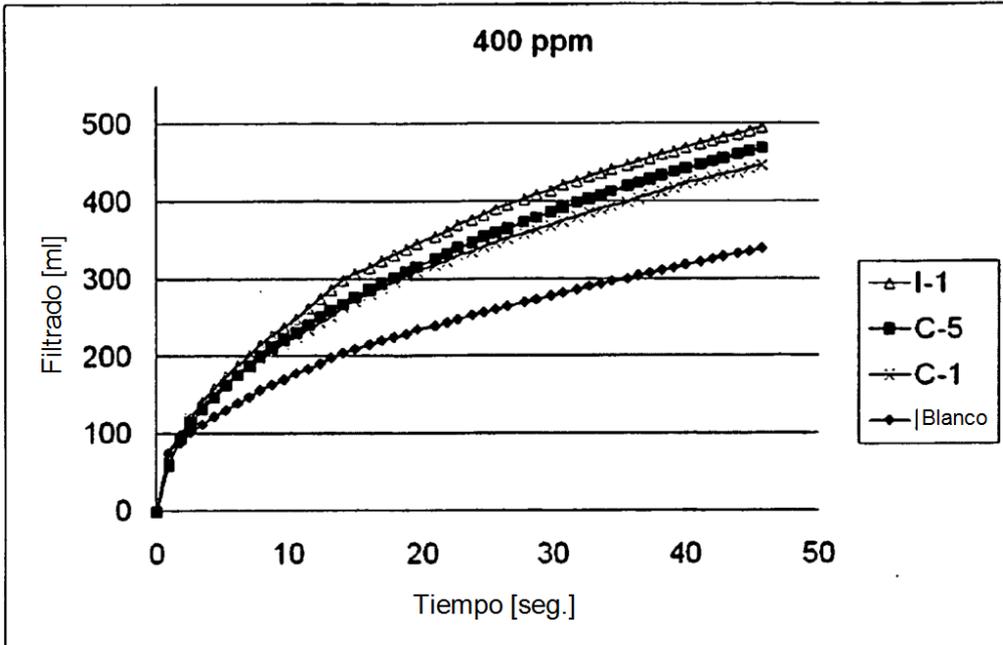


Figura 4

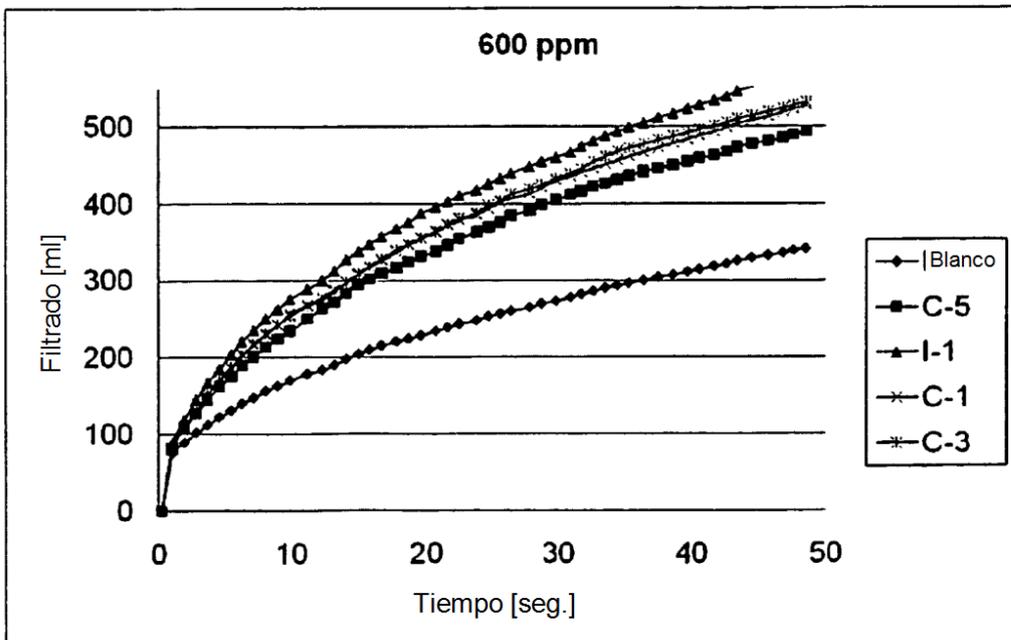


Figura 5

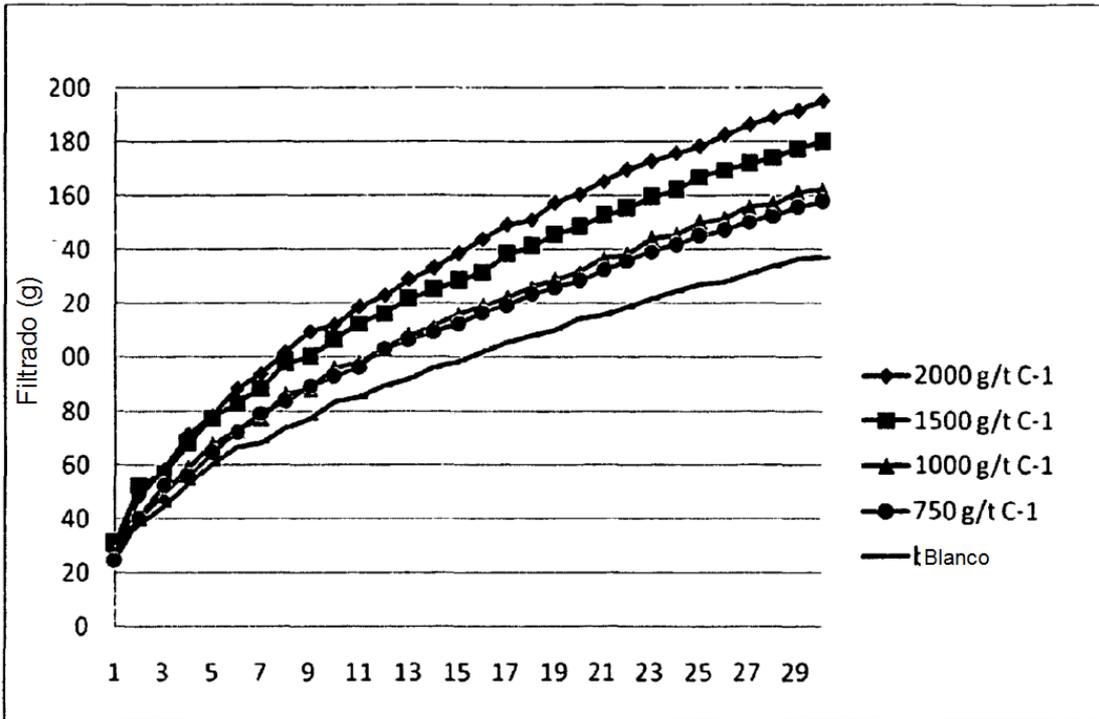


Figura 6

