

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 468**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010 E 10749609 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2470570**

54 Título: **Polímeros entrecruzados aniónicos en dispersiones poliméricas de agua en agua**

30 Prioridad:

24.08.2009 EP 09010796

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

19.03.2014

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY, LLC (100.0%)
5200 Blazer Parkway
Dublin, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

**BRÖCHER, MARKUS;
KANTO OEQVIST, CHARLOTTA y
SIEVERLING, NATHALIE**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 449 468 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 entrecruzados aniónicos en dispersiones poliméricas de agua en agua

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a dispersiones poliméricas de agua en agua que contienen polímeros aniónicos entrecruzados, a los métodos para su preparación y a su uso. Las dispersiones poliméricas de agua en agua son útiles entre otros como floculantes, coadyuvantes de deshidratación (drenaje) y agentes de retención en la fabricación de papel.

Técnica anterior

En la fabricación de papel, una provisión para la fabricación de papel, es decir, una suspensión acuosa de fibra celulósica que tiene un contenido de agua por lo general de más de 95% en peso se forma en una hoja de papel que tiene típicamente un contenido de agua de menos de 5% en peso. Por lo tanto, la deshidratación (drenaje) y los aspectos de retención de la fabricación de papel son importantes para la eficiencia y el coste de la fabricación. Típicamente, una provisión de partida fina celulósica se drena en una pantalla sobre un tamiz en movimiento para formar una hoja, que se seca a continuación. Es bien conocida la aplicación de polímeros solubles en agua a la suspensión celulósica con el fin de llevar a cabo la floculación de los sólidos celulósicos y mejorar el drenaje en el tamiz en movimiento. De acuerdo con un método bien conocido para la fabricación de papel, se forma una suspensión celulósica, floculada por medio de un floculante, se somete a cizalla mecánicamente, opcionalmente se vuelve a flocular por medio de un re-floculante, se drena en un tamiz para formar una hoja y después se seca.

El documento WO/2005/092954 hace referencia a procedimientos para la preparación de dispersiones poliméricas de agua en agua aniónicas que contienen al menos un polímero A soluble en agua y/o dilatante con agua, finamente distribuido y una fase acuosa continua que contiene al menos un agente dispersante polimérico, a las dispersiones poliméricas de agua en agua obtenibles de ese modo y a su uso como coadyuvantes en la fabricación de papel y/o como agentes floculantes para la sedimentación de sólidos.

El documento US 2004/0046158 describe el uso de dispersiones poliméricas de agua en agua para la protección contra incendios y la extinción de incendios.

Las propiedades de las dispersiones poliméricas de la técnica anterior no son, sin embargo, satisfactorias en todos los aspectos.

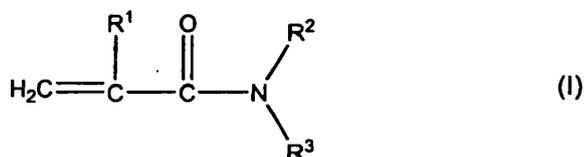
Compendio de la invención

Un primer aspecto de la invención se refiere a un método para la fabricación de una dispersión polimérica de agua en agua que comprende someter una mezcla de reacción acuosa que comprende

(i) un dispersante polimérico aniónico y

(ii) una composición monomérica que comprende

a) al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I)



en donde

R¹ representa hidrógeno o alquilo C1-C3; y

R² y R³ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅;

en base al peso total de monómeros;

b) al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales;

c) de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, en base al peso total de monómeros;

d) de 0 a 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₄-C₁₈ de ácido (met)acrílico hidrófobos, en base al peso total de monómeros; y

e) opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados;

a una reacción de polimerización de radicales libres de manera que semejante dispersión polimérica de agua en agua resultante contiene un copolímero aniónico entrecruzado. Dicho copolímero aniónico entrecruzado es preferiblemente soluble en agua o dilatable en agua.

5 Se ha encontrado, sorprendentemente, que las dispersiones poliméricas de agua en agua así obtenidas tienen propiedades mejoradas, particularmente en condiciones de cizallamiento, con respecto a la deshidratación de lodo, la retención de papel y la retención de cenizas.

10 La compolimerización *in situ* del monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), el monómero aniónico polimerizable por radicales, y los uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados en la mezcla de reacción acuosa en presencia del dispersante polimérico aniónico proporciona una dispersión polimérica de agua en agua en la que el copolímero aniónico entrecruzado resultante se intercala en el dispersante polimérico aniónico formando de ese modo un complejo de interpenetración.

15 Las dispersiones poliméricas de agua en agua de este tipo no se pueden obtener por polimerización de los monómeros en ausencia del dispersante polimérico aniónico y añadiendo después el dispersante polimérico aniónico, sino que requieren la presencia del dispersante polimérico aniónico durante la reacción de polimerización *in situ*. De lo contrario, se obtienen diferentes productos que exhiben diferentes propiedades. En particular, cuando se añade una dispersión acuosa de un dispersante polimérico aniónico a una dispersión polimérica de agua en agua que ha sido obtenido por separado por polimerización del monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), el monómero aniónico polimerizable por radicales, y los uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, se obtendría un bloque de gel que no podría ser manipulado correctamente mas. Dependiendo de la concentración total de los monómeros, sería prácticamente imposible distribuir homogéneamente el dispersante polimérico aniónico en la fase acuosa de la dispersión polimérica de agua en agua con el fin de formar un complejo de interpenetración. Además, cuando se trata de introducir posteriormente el dispersante polimérico aniónico en forma de una solución acuosa, el contenido de agua del mismo diluiría la composición global.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 muestra el efecto de las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención sobre la retención en una provisión reciclada.
La Figura 2 muestra el efecto de las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención en la retención de cenizas en una provisión reciclada.

35 Descripción detallada de la invención

Las dispersiones poliméricas de agua en agua son bien conocidas en la técnica. A este respecto, se puede hacer referencia, por ejemplo, a H. Xu et al., Drug Dev. Ind. Pharm., 2001, 27 (2), págs. 171-4; KA Simon et al., Langmuir, 2007, 30; 23 (3), 1453-8; P. Hongsprabhas, International Journal of Food Science & Technology, 2007, 42 (6), 658-668; D. Gudlauskis, PaperAge, mayo/junio de 2005, págs. 36 f, documentos US-A 2004 0034145, US-A 2004 0046158, US-A 2005 0242045, y US-A 2007 0203290.

45 La emulsión convencional que se encuentra en la industria de tratamiento de agua, sin embargo, es una emulsión inversa de agua en aceite, es decir, el polímero se encuentra en las gotitas de agua microscópicas emulsionadas en un medio oleoso. De hecho, el agua de las gotitas no se considera libre ya que el polímero la constriñe y el producto es más como una dispersión de un gel en aceite. Una dispersión de agua en agua se basa en un principio diferente que implica una precipitación del polímero en agua, preferiblemente en una solución salina acuosa, p. ej., salmuera. El producto final obtenido es una dispersión estable de partículas de polímero microscópicas en agua. Estas dispersiones están libres de disolvente, haciendo esta gama de productos respetuosos del medio ambiente.

50 Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "dispersión polimérica de agua en agua" hace referencia a un sistema acuoso que contiene un copolímero aniónico entrecruzado soluble en agua o dilatable en agua y un dispersante polimérico aniónico, donde el copolímero aniónico entrecruzado soluble en agua o dilatable en agua se ha obtenido por polimerización *in situ* de monómeros adecuados en presencia de dicho dispersante polimérico aniónico.

Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención es aniónica. En este sentido, "aniónica" significa una dispersión de polímero de agua en agua, cuya carga total es negativa.

60 El dispersante polimérico aniónico, así como el copolímero aniónico entrecruzado soluble en agua o dilatable en agua pueden servir como coagulante y/o floculante. La coagulación química, la alteración de las partículas en suspensión y coloidales para que se adhieran entre sí, es un tipo de proceso de tratamiento químico. La coagulación es un proceso que causa la neutralización de cargas o una reducción de las fuerzas de repulsión entre las partículas. La floculación es la agregación de las partículas en las aglomeraciones más grandes ("flóculos"). La

coagulación es prácticamente instantánea, mientras que la floculación requiere algún tiempo para que los floculos se desarrollen. Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "dispersante polimérico aniónico" se refiere preferiblemente a un polímero soluble en agua o dispersable en agua, preferiblemente altamente iónico, de peso molecular comparativamente bajo. Cuando la carga eléctrica global asociada con las partículas y la materia orgánica en el agua es positiva, p. ej., la suspensión de fibras celulósicas procesada en la fabricación de papel, se añaden preferiblemente dispersantes cargados negativamente para neutralizar la carga eléctrica.

Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "soluble en agua", especialmente cuando se refiere a la solubilidad en agua de los monómeros, se refiere preferiblemente a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos 10 gl^{-1} , más preferiblemente al menos 25 gl^{-1} , aún más preferiblemente al menos 50 gl^{-1} , aún más preferiblemente al menos 100 gl^{-1} , más preferiblemente al menos 250 gl^{-1} y en particular al menos 500 gl^{-1} . Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "soluble en agua", especialmente cuando se refiere a la solubilidad en agua de polímeros, se refiere preferiblemente a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos $1,0 \text{ gl}^{-1}$, más preferiblemente al menos $2,5 \text{ gl}^{-1}$, aún más preferiblemente al menos $5,0 \text{ gl}^{-1}$, aún más preferiblemente al menos $10,0 \text{ gl}^{-1}$, más preferiblemente al menos $25,0 \text{ gl}^{-1}$ y en particular al menos $50,0 \text{ gl}^{-1}$.

Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "dilatado en agua" significa preferiblemente que el polímero, si bien no es soluble en agua, absorbe una cantidad apreciable de agua. Típicamente, el peso de los polímeros se incrementa en al menos 2% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso, después de haber sido sumergido en agua a temperatura ambiente, por ejemplo, 25°C , durante 1 hora, más preferiblemente en aproximadamente 60 a aproximadamente 100 veces su peso seco.

Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "copolímero aniónico entrecruzado" se refiere al copolímero que es obtenible por medio de una reacción de polimerización *in situ* en donde una composición monomérica que comprende al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), b) al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales, c) de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, d) de 0 a 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C_{4-18} de ácido (met)acrilico hidrófobos y e) opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados, se polimeriza por radicales en presencia de un dispersante polimérico aniónico.

Cabe destacar que la presencia del dispersante polimérico aniónico durante la polimerización por radicales es esencial para las propiedades de la dispersión polimérica de agua en agua resultante. Las dispersiones poliméricas de agua en agua idénticas no se pueden obtener por polimerización de los monómeros en ausencia del dispersante polimérico aniónico y añadiendo después el dispersante polimérico aniónico. El dispersante polimérico aniónico es parte de una dispersión de agua en agua en la que el copolímero aniónico entrecruzado se polimeriza a partir de los monómeros. En otras palabras, el copolímero aniónico entrecruzado obtenido por la reacción de polimerización se incrusta de alguna manera en el dispersante polimérico aniónico que está presente inicialmente.

La estructura interna del sistema de polímero interpenetrante resultante del dispersante polimérico aniónico y el copolímero aniónico entrecruzado, sin embargo, no puede ser reproducida por simple mezcla de un dispersante polimérico aniónico y un polímero obtenido por separado a partir de los mismos monómeros que el copolímero aniónico entrecruzado.

Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "(alc)acrilato" se referirá a alcacrilato, así como a acrilato. En analogía, el término "(met)acrilato" se referirá a metacrilato así como a acrilato.

Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "homopolímero" se referirá a un polímero obtenido por polimerización sustancialmente de un único tipo de monómero, mientras que el término "copolímero" se refiere a un polímero obtenido por polimerización de dos, tres, cuatro o más tipos diferentes de monómeros (co-monómeros).

Para el propósito de la memoria descriptiva, "alquilo" representará cualquier hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico saturado, que tenga un único compañero de unión, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, 2-etil-hexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, metilciclohexilo, metilciclohexileno, adamantilo, y similares.

Para el propósito de la presente memoria, el término "alqueno" representará cualquier hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico saturado que tenga dos compañeros de unión, tales como $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$.

De acuerdo con el método de la invención, una mezcla de reacción acuosa que comprende (i) un dispersante polimérico aniónico y (ii) una composición monomérica se somete a una reacción de polimerización por radicales libres.

La mezcla de reacción acuosa de acuerdo con la invención comprende agua, preferiblemente agua desionizada. El contenido de agua puede variar desde 0,01 hasta 99,99% en peso. En una realización preferida, el contenido de agua está dentro del intervalo desde 10 hasta 90% en peso, más preferiblemente de 15 al 85% en peso, aún más preferiblemente de 20 a 80% en peso, aún más preferiblemente de 25 a 75% en peso, más preferiblemente de 30 a 70% en peso y en particular de 35 a 65% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción acuosa. En otra realización preferida, el contenido de agua está dentro del intervalo de 35 a 90% en peso, más preferiblemente de 40 a 85% en peso, aún más preferiblemente de 45 a 80% en peso, aún más preferiblemente de 50 a 75% en peso, más preferiblemente de 55 a 70% en peso y en particular de 60 a 66% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción acuosa.

Preferiblemente, el contenido de agua de la mezcla de reacción acuosa es comparativamente bajo, de modo que el contenido de agua de la dispersión resultante de polímero de agua en agua es bajo también. Bajo estas circunstancias, no es necesario evaporar grandes cantidades de agua del producto después de la terminación de la polimerización con el fin de obtener dispersiones poliméricas de agua en agua altamente concentradas.

La mezcla de reacción acuosa de acuerdo con la invención comprende, además, un dispersante polimérico aniónico. Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico es soluble en agua o dilatable en agua. Preferiblemente, el contenido del dispersante polimérico aniónico está en el intervalo de 0,1 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 35% en peso, aún más preferiblemente de 1,0 a 30% en peso, aún más preferiblemente de 5,0 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso y en particular de 12 a 16% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción acuosa.

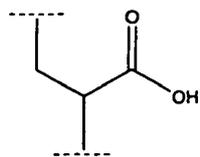
Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico exhibe un grado de polimerización de al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%, aún más preferiblemente al menos 99%, aún más preferiblemente al menos 99,9%, más preferiblemente al menos 99,95% y, en particular, al menos 99,99%.

En una realización preferida, el dispersante polimérico aniónico es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio ponderal M_w de a lo sumo $2,0 \times 10^6$ g/mol. Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal M_w del dispersante polimérico aniónico está en el intervalo de 50.000 a 1.500.000 g mol⁻¹, más preferiblemente de 75.000 a 1.250.000 g mol⁻¹, aún más preferiblemente de 100.000 a 1.000.000 g mol⁻¹, aún más preferiblemente de 120.000 a 750.000 g mol⁻¹, más preferiblemente 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 ponderal M_w del dispersante polimérico aniónico está dentro del intervalo de 75.000 a 350.000 g mol⁻¹.

Preferiblemente, la dispersidad de peso molecular M_w/M_n del dispersante polimérico aniónico está en el intervalo de 1,0 a 4,0, más preferiblemente de 1,5 a 3,5 y en particular de 1,8 a 3,2. En una realización preferida, M_w/M_n está dentro del intervalo de $2,7 \pm 0,7$, más preferiblemente de $2,7 \pm 0,5$, aún más preferiblemente de $2,7 \pm 0,4$, aún más preferiblemente de $2,7 \pm 0,3$, más preferiblemente de $2,7 \pm 0,2$ y en particular de $2,7 \pm 0,1$.

En una realización preferida, el dispersante polimérico aniónico es un homopolímero o un copolímero. Cuando el dispersante polimérico aniónico es un homopolímero, éste deriva de un monómero aniónico. Cuando el dispersante polimérico aniónico es un copolímero, éste deriva preferiblemente de al menos un monómero aniónico y al menos un co-monómero no iónico.

En este sentido, "derivado de" significa que la cadena principal del polímero del dispersante polimérico aniónico comprende unidades de repetición, es decir, las unidades de repetición se incorporan a la cadena principal del polímero del dispersante polimérico aniónico, cuyas unidades de repetición se forman a partir de los monómeros correspondientes en el curso de la reacción de polimerización. Por ejemplo, cuando el dispersante polimérico aniónico deriva de ácido acrílico, la siguiente unidad de repetición se incorpora a la cadena principal del polímero:



Cuando el dispersante polimérico aniónico es un copolímero de al menos un monómero aniónico (p. ej., ácido acrílico) y al menos un monómero no iónico (p. ej., acrilamida), el contenido del monómero aniónico es preferiblemente de al menos 50% en peso, más preferiblemente de al menos 60% en peso, todavía más preferiblemente al menos 70% en peso, aún más preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso y en particular al menos 95% en peso, en base al peso total de todos los monómeros incorporados en el dispersante polimérico aniónico.

Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico deriva de uno o más monómeros aniónicos, más preferiblemente de un monómero aniónico.

El monómero aniónico puede estar presente en forma protonada o en forma de una sal.

En una realización preferida, el dispersante polimérico aniónico deriva de uno o más monómeros, etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales. Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico deriva de uno o más monómeros aniónicos seleccionados entre el grupo que consiste en ácidos carboxílicos polimerizables por radicales y ácidos sulfónicos polimerizables por radicales o las sales de los mismos.

Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico es un polímero aniónico sintetizado a partir de al menos 30% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente 100% en peso, de unidades de monómero aniónico que derivan de monómeros aniónicos, tales como, por ejemplo,

- ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico y anhídrido maleico, ácido fumárico y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos;

- ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, en particular, ácidos vinilsulfónicos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos acrílico y metacrílico sulfónicos, en particular, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos;

- ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados, en particular, por ejemplo, ácido vinil- y alil-fosfónico y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos;

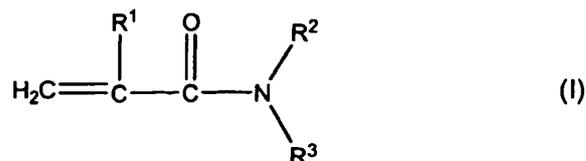
- acrilamidas sulfometiladas y/o fosfonometiladas y las sales solubles en agua de las mismas, concretamente las sales de metales alcalinos de las mismas, las sales de metales alcalinotérreos de las mismas, y las sales de amonio de las mismas.

Preferiblemente, se emplean ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, y las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos solubles en agua, siendo particularmente preferidas las sales de metales alcalinos de ácido acrílico solubles en agua, en particular sus sales de sodio y potasio y sus sales de amonio.

En una realización preferida, el dispersante polimérico aniónico deriva de sales de metales alcalinos de ácido acrílico solubles en agua, siendo particularmente preferidos los acrilatos de polipotasio de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, los monómeros aniónicos anteriormente mencionados comprende de 6 a 25 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono y en particular de 8 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico deriva de 30 a 100% en peso, más preferiblemente de 50 a 100% en peso, aún más preferiblemente de 70 a 100% en peso de ácido (met)acrílico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) o las respectivas sales de los mismos, y de 0 a 70% en peso, más preferiblemente de 0 a 50% en peso, aún más preferiblemente de 0 a 30% en peso de monómeros no iónicos, adicionalmente aún más preferiblemente de monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I)



en donde

R¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y

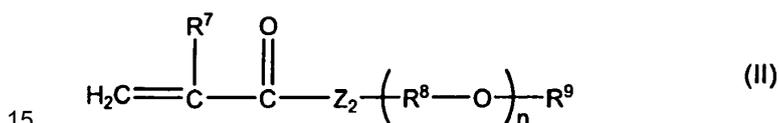
R² y R³ representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅, lo más preferiblemente (alc)acrilamida.

En una realización preferida, el dispersante polimérico aniónico deriva de ácido (met)acrílico o una sal del mismo, preferiblemente la sal de sodio, potasio o amonio.

5 Cuando el dispersante polimérico aniónico es un copolímero, este deriva preferiblemente de al menos un monómero aniónico combinado con al menos un monómero no iónico.

10 Los monómeros no iónicos adecuados incluyen monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I). Los ejemplos de los monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I) 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.

Adicionalmente los monómeros no iónicos adecuados incluyen monómeros anfífilos no iónicos de acuerdo con la fórmula general (II)



en donde

20 Z_2 representa O, NH o NR^6 siendo R^6 alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$,
 R^7 representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$,
 R^8 representa alquileno $\text{C}_2\text{-C}_6$,
 R^9 representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{32}$, arilo $\text{C}_8\text{-C}_{32}$ y/o aralquilo $\text{C}_8\text{-C}_{32}$, y
 n representa un número entero entre 1 y 50, preferiblemente entre 1 y 20.

25 Los ejemplos de los monómeros anfífilos de fórmula general (II) incluyen productos de reacción de ácido (met)acrílico o polietilenglicoles (10 a 50 unidades de óxido de etileno), que son eterificados con un alcohol graso, o los correspondientes productos de reacción con (met)acrilamida.

30 En una realización preferida, el dispersante polimérico aniónico es sustancialmente lineal, esto es, no deriva de mezclas de monómeros que contienen agentes de entrecruzamiento.

En otra realización preferida, el dispersante polimérico aniónico está entrecruzado. Los ejemplos de los agentes de entrecruzamiento adecuados son conocidos por los expertos en la técnica y se describen adicionalmente más adelante en la presente memoria.

35 El entrecruzamiento se puede lograr mediante reacciones de radicales, esto es, en el transcurso de la propagación de todas las cadenas poliméricas, esto es de las "cadenas principales esenciales". Para ese fin, el agente de entrecruzamiento contiene preferiblemente un número apropiado de grupos etilénicamente insaturados que son capaces de reaccionar en la reacción de crecimiento de la cadena por radicales libres.

40 Alternativamente, sin embargo, el entrecruzamiento también se puede lograr por medio de reacciones que no son de radicales libres, p. ej., reacciones de adición o condensación conocidas por los expertos en la técnica. Para ese fin, el agente de entrecruzamiento contiene preferiblemente un número apropiado de grupos funcionales que son capaces de reaccionar entre sí, opcionalmente tras la adición de un reactivo compañero de reacción. En estas circunstancias, el entrecruzamiento se puede iniciar simultáneamente con la polimerización de radicales de los otros monómeros. Preferiblemente, no obstante, el entrecruzamiento se inicia después de la polimerización de radicales de los otros monómeros, esto es, los agentes de entrecruzamiento se incorporan a los polímeros no entrecruzados en una primera etapa de reacción y después se entrecruzan entre sí.

45 En ambos casos, el agente de entrecruzamiento se incorpora preferiblemente a la cadena principal del polímero en primer lugar. De este modo, el agente de entrecruzamiento contiene preferiblemente al menos un único grupo funcional etilénicamente insaturado de manera que sea capaz de reaccionar con los otros monómeros en una reacción de polimerización de radicales libres.

50 Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico entrecruzado deriva de una composición de monómero que contiene de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento etilénicamente insaturados, preferiblemente de 0,0001 a 1,0% en peso, más preferiblemente de 0,0001 a 0,5% en peso, aún más preferiblemente de 0,0001 a 0,3% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de 0,0001 a 0,1% en peso, lo más preferiblemente y en particular de 0,0001 a 0,05% en peso, en base al peso total de monómeros.

60 La mezcla de reacción acuosa puede contener componentes dispersantes solubles en agua adicionales combinados con el dispersante polimérico aniónico. En estas circunstancias, la razón en peso del dispersante polimérico aniónico

con respecto a dichos componentes dispersantes solubles en agua adicionales está preferiblemente en el intervalo de 1:0,01 a 1:0,5, preferiblemente de 1:0,01 a 1:0,3. A modo de ejemplo, se pueden mencionar derivados de celulosa, poli(acetatos de vinilo), almidón, derivados de almidón, dextranos, polivinilpirrolidonas, polivinilpiridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimidas, polivinil-2-metilsuccinimidas, polivinil-1,3-oxazolidin-2-onas, polivinil-2-metilimidazolinas y/o los respectivos copolímeros de los mismos 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 como componentes dispersantes solubles en agua adicionales.

Además del dispersante polimérico aniónico, la mezcla de reacción acuosa comprende una composición de monómero. La composición de monómero comprende a su vez

- a) al menos 20% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I);
- b) al menos 20% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales;
- c) de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados;
- d) opcionalmente, hasta 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₄₋₁₈ de ácido (met)acrílico hidrófobos; y
- e) opcionalmente, monómeros etilénicamente insaturados adicionales;

basándose todos los porcentajes en la cantidad molar total de monómeros.

En este aspecto, no es necesario que la suma de los valores en % en peso represente el 100% en peso, puesto que los monómeros etilénicamente insaturados adicionales e) pueden estar contenidos en la composición de monómero, esto es, en la mezcla de reacción acuosa, lo que debe ser tenido en consideración cuando se determine la cantidad total de monómeros. Preferiblemente, sin embargo, la composición de monómero consiste en los monómeros a), b) y c) de manera que la suma de los tres valores en % en peso representa el 100% en peso, esto es, no se encuentran presentes más monómeros.

La composición de monómero contiene al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, aún más preferiblemente al menos 35% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente al menos 40% en peso, lo más preferiblemente al menos 45% en peso y en particular al menos 50% en peso de monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), en base a la cantidad molar total de todos los monómeros.

En una realización preferida, la composición de monómero contiene de 53 a 80% en peso, preferiblemente 67±12% en peso, más preferiblemente 67±11% en peso, aún más preferiblemente 67±10% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente 67±9% en peso, lo más preferiblemente 67±8% en peso y en particular 67±7% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), en base a la cantidad molar total de todos los monómeros.

En otra realización preferida, la composición de monómero contiene de 20 a 49,5% en peso, preferiblemente 34±12% en peso, más preferiblemente 34±11% en peso, aún más preferiblemente 34±10% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente 34±9% en peso, lo más preferiblemente 34±8% en peso y en particular 34±7% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), en base a la cantidad molar total de todos los monómeros.

Preferiblemente, el monómero etilénicamente insaturado no iónico de acuerdo con la fórmula (I) es soluble en agua. Preferiblemente, el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula (I) selecciona del grupo que consiste en (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)-acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida y N-hidroxietyl(met)acrilamida. Es particularmente preferida la acrilamida.

La composición de monómero contiene adicionalmente al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, aún más preferiblemente al menos 35% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente al menos 40% en peso, lo más preferiblemente al menos 45% en peso y en particular al menos 50% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales, como se ha definido más arriba, en base a la cantidad molar total de todos los monómeros.

En una realización preferida, la composición de monómero contiene de 20 a 47% en peso, preferiblemente 33±12% en peso, más preferiblemente 33±11% en peso, aún más preferiblemente 33±10% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente 33±9% en peso, lo más preferiblemente 33±8% en peso y en particular 33±7% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales, en base a la cantidad molar total de todos los monómeros.

En otra realización preferida, la composición de monómero contiene de 50,5 a 80% en peso, preferiblemente

66±12% en peso, más preferiblemente 66±11% en peso, aún más preferiblemente 66±10% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente 66±9% en peso, lo más preferiblemente 66±8% en peso y en particular de 66±7% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales, en base a la cantidad molar total de todos los monómeros.

5 Preferiblemente, el monómero aniónico polimerizable por radicales es soluble en agua.

Preferiblemente, el monómero aniónico polimerizable por radicales se selecciona del grupo que consiste en

- 10 ■ ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico y anhídrido maleico, ácido fumárico y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos;
- 15 ■ ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, en particular, ácidos vinilsulfónicos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos acrílico y metacrílico sulfónicos, en particular, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos;
- 20 ■ ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados, en particular, por ejemplo, ácido vinil- y alil-fosfónico y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos;
- 25 ■ acrilamidas sulfometiladas y/o fosfonometiladas y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos.

Preferiblemente, se emplean ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, y las sales de metales alcalinos solubles en agua de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y las sales de amonio de los mismos como monómeros aniónicos polimerizables por radicales, las sales de metales alcalinos solubles en agua de ácido acrílico, en particular sus sales de sodio y de potasio y siendo particularmente preferidas sus sales de amonio.

30

Preferiblemente, las razones de reactividad de radicales del monómero aniónico polimerizable por radicales R_1 y del monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I) R_2 están cada una dentro del intervalo de 0,01 a 100, más preferiblemente de 0,02 a 50, aún más preferiblemente de 0,05 a 20, más preferiblemente de 0,1 a 10 y en particular de 0,2 a 5. En este contexto, r_1 se define como la razón de dos constantes de propagación que implican un radical del monómero aniónico. La razón siempre compara la constante de propagación para el monómero del mismo tipo añadiendo al radical (k_{11}) con respecto a la constante de propagación para la adición del co-monómero (k_{12}), es decir, $r_1 = K_{11}/K_{12}$. En analogía, $R_2 = K_{22}/K_{21}$. Para más detalles se puede hacer referencia p. ej., a Paul C. Hiemenz, Polymer Chemistry, Marcel Dekker Nueva York, 1984, Capítulo 7.2.

35

40

Cuando el dispersante polimérico aniónico también deriva de un monómero aniónico, dicho monómero aniónico puede ser diferente o idéntica al monómero aniónico polimerizable por radicales contenido en la composición monomérica, es decir, en la mezcla de reacción acuosa. Preferiblemente, ambos monómeros se diferencian entre sí de manera que las unidades de repetición del copolímero aniónico entrecruzado difieren de las unidades de repetición del dispersante polimérico aniónico. Por lo tanto, el dispersante polimérico aniónico y el copolímero aniónico entrecruzado difieren preferiblemente entre sí, implicando posiblemente dicha diferencia variables físicas tales como diferente peso molecular y/o estructura química, así como diferente composición de monómero.

45

50

La composición de monómero contiene además de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, en base al peso total de monómeros.

Los agentes de entrecruzamiento son conocidos por los expertos en la técnica. Algunos aspectos ya se han descrito anteriormente en relación con el dispersante polimérico aniónico entrecruzado. Estos aspectos también se aplicarán a los agentes de entrecruzamiento del copolímero aniónico entrecruzado y *viceversa*.

55

De acuerdo con la invención, el agente de entrecruzamiento contiene grupos etilénicamente insaturados que son polimerizables por radicales. Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento etilénicamente insaturado contiene 2, 3, 4 ó 5 grupos etilénicamente insaturados.

60

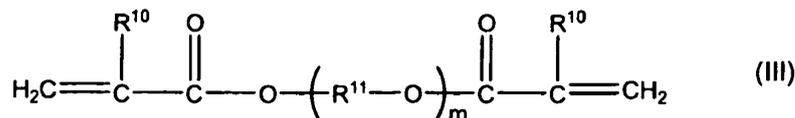
Los ejemplos de agentes de entrecruzamiento con dos grupos etilénicamente insaturados polimerizables por radicales incluyen:

(1) di(met)acrilatos de alqueno, tales como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,10-

decanodiol, di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol, di(met)acrilato de 1,18-octadecanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato metileno, di(met)acrilato de 2,2'-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol, y preferiblemente, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, y di(met)acrilato de 1,4-butanodiol;

(2) alquilendi(met)acrilamidas, por ejemplo, N-metilen-di(met)acrilamida, N,N'-bis-3-metil-butiliden(met)acrilamida, N,N'-bis(1,2-dihidroxietileno)(met)acrilamida, y preferiblemente N,N'-bis-hexametilen(met)acrilamida, y en particular preferiblemente N,N'-bis-metilen(met)acrilamida;

(3) polialcoxidi(met)acrilatos de acuerdo con la fórmula general (III)



en donde

R¹⁰ es hidrógeno o metilo;

R¹¹ se selecciona entre -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-; y

m es un número entero en el intervalo de 2 a 50.

Los ejemplos de los agentes de entrecruzamiento de acuerdo con la fórmula general (III) incluyen di(met)acrilatos de polipropilenglicol con m en el intervalo de 4 a 25; di(met)acrilatos de polibutilenglicol con m en el intervalo de 5 a 40, y, preferiblemente, di(met)acrilatos de polietilenglicol con m en el intervalo de 2 a 45, por ejemplo, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, y, más preferiblemente, di(met)acrilatos de polietileno glicol con m en el intervalo de 5 a 20;

(4) Los ejemplos de di(met)acrilatos adicionales que se pueden usar incluyen di(met)acrilato de bencilideno, di(met)acrilato de bisfenol A, 1,3-di(met)acrilato de 2-propanol, di(met)acrilato de hidroquinona, di(met)acrilato de etanodiol, di(met)acrilato de propanodiol, di(met)acrilato de polietilendiol, y di(met)acrilato polipropilendiol;

(5) Los compuestos de divinilo, por ejemplo, éter divinílico de 1,4-butanodiol, divinilbenceno, butadieno, 1,6-hexadieno; compuestos de di(met)alilo, tales como, por ejemplo, ftalato de di(met)alilo o succinato de di(met)alilo; compuestos vinil(met)acrílicos, por ejemplo, (met)acrilato de vinilo; o preferiblemente compuestos (met)alil(met)acrílicos, por ejemplo, (met)acrilato de alilo.

Los ejemplos de los agentes de entrecruzamiento que tienen 3 o más grupos etilénicamente insaturados polimerizables por radicales incluyen tri(met)acrilato de glicerina, tri(met)acrilato de 2,2-dihidroximetil-1-butanol, tri(met)acrilato de trietoxitrimetilpropano, trimetacrilamida, di(met)acrilato de (met)alilideno, di(met)acrilato de 3-aliloxi-1,2-propanodiol, trialilamina, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo; y también (como compuestos representativos con más de 3 grupos polimerizables por radicales etilénicamente insaturados) tetra(met)acrilato de pentaeritritol y N,N',N'-tetra(met)acrilato de 1,5-pentanodiamina.

Un ejemplo de un agente de entrecruzamiento que tiene 5 grupos etilénicamente insaturados polimerizables por radicales es el pentaacrilato de dipentaeritritol.

Los agentes de entrecruzamiento particularmente preferidos se seleccionan del grupo que consiste en metileno-bisacrilamida, diacrilato de polietilenglicol y trialilamina.

Los agentes de entrecruzamiento preferidos incluyen monómeros entrecruzables asimétricamente, es decir, monómeros entrecruzables que se basan en diferentes grupos funcionales con respecto a la reacción de incorporación a la cadena principal del polímero y la reacción de entrecruzamiento. Los ejemplos de tales monómeros asimétricamente reticulables incluyen N'-metilolacrilamida, N'-metilol metacrilamida y (met)acrilato de glicidilo.

Los agentes de entrecruzamiento de este tipo tienen la ventaja de que la entrecruzamiento se puede iniciar posteriormente. Por lo tanto, el entrecruzamiento se puede realizar bajo diferentes condiciones que la polimerización de radicales de la cadena principal esencial. Preferiblemente, el entrecruzamiento se inicia después de cambiar las condiciones de reacción, p. ej., el valor de pH (adición de ácido o base), la temperatura, y similares.

En una realización preferida, el entrecruzamiento se lleva a cabo en una reacción posterior a una temperatura que es hasta aproximadamente 40°C más alta que la temperatura de la reacción de polimerización por radicales anterior. El entrecruzamiento puede durar de 0,1 a 10 horas. Normalmente, el entrecruzamiento se lleva a cabo durante 0,5 a 3 horas a una temperatura que es de 5 a 15°C más alta que la temperatura de la reacción de polimerización por radicales anterior.

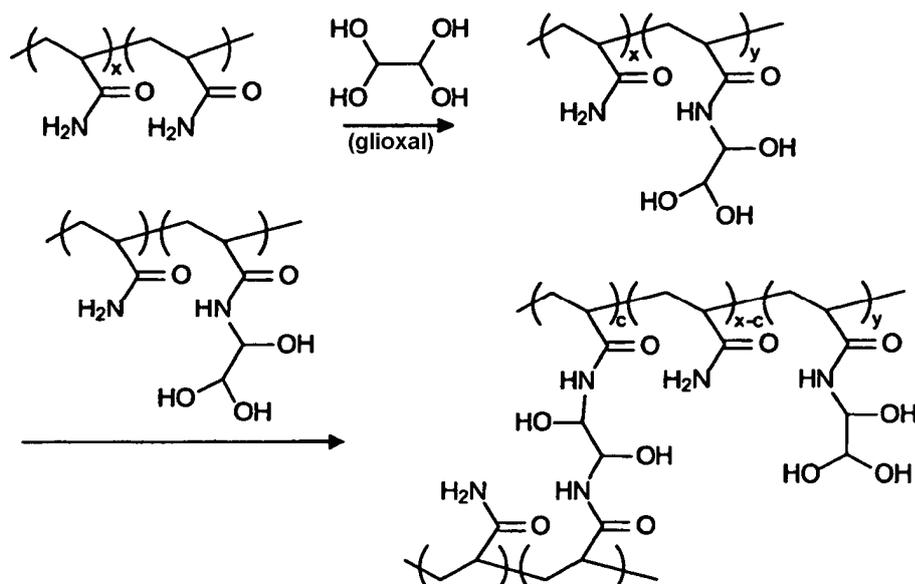
Preferiblemente, los monómeros entrecruzables asimétricamente contienen grupos N-metilol. Los compuestos de N-

metilol (compuestos de N-hidroximetilo) son conocidos por los expertos en la técnica y se pueden preparar p. ej., por condensación de formaldehído con amidas o aminas. Los grupos N-metilol son capaces de reaccionar con otros grupos N-metilol (auto entrecruzamiento), así como con otros grupos funcionales tales como grupos amida o grupos hidroxilo (compañeros de entrecruzamiento). Los compañeros preferidos son los radicales de acrilamida.

Para el propósito de la memoria descriptiva, la cantidad preferida de los monómeros entrecruzables asimétricamente como agente de entrecruzamiento hace referencia preferiblemente al monómero entrecruzable asimétricamente como tal, pero no incluye cualquier monómero no entrecruzable asimétricamente. Por ejemplo, si el entrecruzamiento se consigue por reacción de un monómero que contiene grupos N-metilol y acrilamida, la cantidad preferida de agente de entrecruzamiento no incluye la cantidad de la acrilamida.

Alternativamente, el entrecruzamiento se puede conseguir por medio de compuestos que no son polimerizables por radicales. Tales compuestos pueden comprender, por ejemplo, al menos dos grupos N-metilol que son capaces de reaccionar con radicales amida de los residuos de acrilamida de diferentes cadenas de polímero conduciendo de ese modo a una red de polímero entrecruzado. Los ejemplos incluyen dimetilurea, trimetilolmelamina, hexametilmelamina o resinas de melamina solubles en agua de bajo peso molecular. Tales compuestos se pueden añadir antes y/o en el curso de la reacción de polimerización por radicales, a pesar de que no reaccionen o, simplemente lo hagan en un grado menor. Típicamente, reaccionan en la reacción posterior a temperatura elevada como se describe anteriormente.

Otro ejemplo de tal compuesto que no reacciona en la polimerización por radicales libres, pero es capaz de entrecruzar el polímero así obtenido es el glioxal que típicamente se encuentra hidratado en solución acuosa. Más abajo se ilustra la reacción de entrecruzamiento basada en glioxal:



La composición de monómero contiene de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, preferiblemente de 0,0001 a 1,0% en peso, más preferiblemente de 0,0001 a 0,5% en peso, aún más preferentemente de 0,0001 a 0,3% en peso, aún más preferiblemente de 0,0001 a 0,1% en peso, lo más preferiblemente, y en particular, de 0,0001 a 0,05% en peso, en base al peso total de monómeros.

En una realización preferida, la composición de monómero contiene $2,5 \pm 2,0$ ppm de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, más preferiblemente $2,5 \pm 1,5$ ppm, lo más preferiblemente $2,5 \pm 1,0$ ppm, y en particular $2,5 \pm 0,5$ ppm, en base al peso total de monómeros. En otra realización preferida, la composición de monómero contiene $5,0 \pm 4,0$ ppm de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, más preferiblemente $5,0 \pm 3,0$ ppm, aún más preferiblemente $5,0 \pm 2,0$ ppm, adicionalmente aún más preferiblemente $5,0 \pm 1,5$ ppm, lo más preferiblemente $5,0 \pm 1,0$ ppm, y en particular $5,0 \pm 0,5$ ppm, en base al peso total de monómeros. En otra realización más preferida, la composición de monómero contiene $7,5 \pm 4,0$ ppm de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, más preferiblemente $7,5 \pm 3,0$ ppm, aún más preferiblemente $7,5 \pm 2,0$ ppm, adicionalmente aún más preferiblemente $7,5 \pm 1,5$ ppm, lo más preferiblemente $7,5 \pm 1,0$ ppm, y en particular $7,5 \pm 0,5$ ppm, en base al peso total de monómeros.

Un experto en la técnica comprende que cuando el agente de entrecruzamiento es asimétrico, es decir, lleva un grupo polimerizable por radicales tal como un grupo etilénicamente insaturado capaz de incorporar el agente de entrecruzamiento en la cadena principal del polímero en el curso de la reacción de polimerización de radicales libres, y grupos no polimerizables capaces de experimentar entrecruzamiento entre sí, opcionalmente mediado por un compañero de reacción adecuado, el método de acuerdo con la invención puede comprender dos etapas de reacción, a saber, i) una polimerización por radicales libres y ii) una reacción de entrecruzamiento (post- reacción). Etapa ii) puede requerir la adición del compañero de reacción adecuado. Adicionalmente, las etapas i) y ii) pueden requerir condiciones de reacción diferentes (por ejemplo, temperatura).

Además, un experto en la técnica comprende que la cantidad total de agente de entrecruzamiento no tiene que estar presente necesariamente desde el principio de la reacción de polimerización. También se puede añadir en el curso de la reacción de polimerización. Si el propio agente de entrecruzamiento no lleva grupos polimerizables por radicales, es decir, si el entrecruzamiento se basa en otra química tal como la conexión glioxal anterior, toda la cantidad de agente de entrecruzamiento puede incluso ser añadida posteriormente a la reacción de polimerización por radicales. En este sentido, también se puede añadir el contenido de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento a la mezcla de reacción acuosa que se somete a una reacción de polimerización por radicales libres después de la reacción de polimerización de radicales libres, siempre que tenga lugar una post-reacción adecuado de tal manera que la dispersión polimérica de agua en agua resultante de ese modo contenga un polímero catiónico entrecruzado.

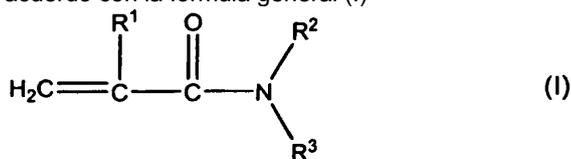
Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método para la fabricación de una dispersión polimérica de agua en agua que comprende las etapas

A) someter una mezcla de reacción acuosa que comprende

(i) un dispersante polimérico aniónico y

(ii) una composición monomérica que comprende

a) al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I)



donde

R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y

R² y R³ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅;

en base al peso total de monómeros;

b) al menos 5% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales;

c) de 0 a 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₄-C₁₈ de ácido (met)acrílico) hidrófobos, en base al peso total de monómeros; y

d) opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados;

a una reacción de polimerización por radicales libres de tal manera que se obtiene un prepolímero aniónico;

B) añadir 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, en base al peso total de los monómeros empleados en la etapa A) al prepolímero obtenido de este modo; y

C) someter el prepolímero a una reacción de entrecruzamiento (después de la reacción);

de tal manera que la dispersión polimérica de agua en agua resultante contenga un copolímero aniónico entrecruzado.

En este sentido, el término "composición monomérica" incluirá también composiciones que comprenden los prepolímeros y el agente de entrecruzamiento antes de efectuar la reacción de entrecruzamiento.

La composición monomérica contiene opcionalmente, hasta 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₄-C₁₈ de ácido (met)acrílico) hidrófobos, en base al peso total de monómeros. Preferiblemente, sin embargo, la composición monomérica no contiene ningún ésteres alquílicos C₄-C₁₈ de ácido (met)acrílico) hidrófobos, tales como acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, y similares.

Preferiblemente, la composición monomérica no contiene ningún monómero hidrófobo. En este sentido, los

monómeros hidrófobos se definen preferiblemente como monómeros que no son solubles en agua. De este modo, la composición monomérica preferiblemente no contiene ningún monómero que tenga una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente por debajo de $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, más preferiblemente por debajo de $25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, aún más preferiblemente por debajo de $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, adicionalmente más preferiblemente por debajo de $100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, lo más preferiblemente por debajo de $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ y en particular por debajo de $500 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Preferiblemente, la composición monomérica no contiene ningún monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (IV)



donde

R^{12} es hidrógeno o C_{1-5} -Alquilo; y
 R^{13} es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo que tienen cada uno de 1 a 20 átomos de carbono, o $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}_0-\text{R}^{14}$ en donde Z_0 es O, NH o NR^{14} siendo R^{14} alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo que tienen cada uno de 1 a 20 átomos de carbono.

La composición monomérica puede contener opcionalmente polímeros etilénicamente insaturados adicionalmente que son polimerizables por radicales. Preferiblemente, sin embargo, la composición monomérica no contiene monómeros de este tipo, es decir, consiste preferiblemente en los componentes a), b), c) y opcionalmente d), consiste preferiblemente particularmente en los componentes a), b) y c).

En una realización preferida de la mezcla de reacción acuosa de acuerdo con la invención,

• el dispersante polimérico aniónico es un polímero aniónico derivado de al menos un monómero seleccionado entre

■ ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico y anhídrido maleico, ácido fumárico y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos;

■ ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, en particular, ácidos vinilsulfónicos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido aliilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos acrílico y metacrílico sulfónicos, en particular, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos;

■ ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados, en particular, por ejemplo, ácido vinil- y alil-fosfónico y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos;

■ acrilamidas sulfometiladas y/o fosfometiladas y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos, y/o

• el monómero aniónico polimerizable por radicales se selecciona del grupo que consiste en

■ ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido glutacónico, ácido maleico y anhídrido maleico, ácido fumárico y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos;

■ ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, en particular, ácidos vinilsulfónicos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido aliilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos acrílico y metacrílico sulfónicos, en particular, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, 2-hidroxi -3-metacriloxipropilsulfónico ácido y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos;

■ ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados, en particular, por ejemplo, ácido vinil- y alil-fosfónico y

las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos;

■ acrilamidas sulfometiladas y/o fosfometiladas y las sales solubles en agua de los mismos, particularmente las sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalinotérreos de los mismos, y sales de amonio de los mismos, y/o

- el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I) es (met)acrilamida.

El método de acuerdo con la invención incluye la etapa de someter una mezcla de reacción acuosa a una reacción de polimerización por radicales libres. Por lo general, antes de iniciar la reacción de polimerización de radicales libres, la mezcla de reacción acuosa se preparó a partir de sus componentes (i) y (ii), es decir, a partir del dispersante polimérico aniónico y la composición monomérica.

La preparación de mezclas de reacción acuosas es conocida por el experto en la técnica. Los componentes se pueden añadir simultáneamente o consecutivamente. Los componentes se pueden añadir por medio de métodos convencionales, por ejemplo vertiendo o añadiendo gota a gota de líquidos, dosificando polvos, y similares.

En principio, no es necesario que toda la cantidad de cada componente esté presente inicialmente cuando se prepara la mezcla de reacción acuosa. Alternativamente, se puede efectuar la dispersión parcial de los monómeros al comienzo de la polimerización, añadiéndose el resto de los monómeros en forma de porciones medidas o en forma de una alimentación continua distribuida en todo el curso de la polimerización. Por ejemplo, solo una cierta porción de un componente concreto, por ejemplo, se puede emplear inicialmente solo 70% en peso del monómero aniónico polimerizable por radicales, y a partir de entonces, posiblemente en el curso de la reacción de polimerización, se emplea el resto de dicho componente concreto, por ejemplo, el 30% en peso restante del monómero aniónico polimerizable por radicales.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, antes de someter la mezcla de reacción acuosa a una polimerización por radicales, se añade una sal soluble en agua en cantidades de 0,1 a 5,0% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción acuosa.

Las sales de amonio, de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, preferiblemente sales de amonio, sodio, potasio, calcio y/o magnesio, se pueden utilizar en forma de sales solubles en agua. Tales sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, preferiblemente de un ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico orgánicos, o de un ácido mineral. Las sales solubles en agua son preferiblemente sales de un ácido mono-, di-, policarboxílico alifático o aromático, de un ácido hidroxicarboxílico, preferiblemente de ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico o ácido benzoico, o ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. Muy preferiblemente de modo particular, se utilizan cloruro de sodio, sulfato de amonio y/o sulfato de sodio como sales solubles en agua.

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

Después de haber preparado la mezcla de reacción acuosa, se somete a una reacción de polimerización por radicales libres, es decir, se inicia la polimerización de la composición monomérica que comprende el monómero aniónico polimerizable por radicales, el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), y el agente de entrecruzamiento y los monómeros adicionales presentes opcionalmente en presencia del dispersante polimérico aniónico, produciendo de este modo el copolímero aniónico entrecruzado dispersado en la dispersión polimérica de agua en agua.

El experto en la técnica sabe cómo polimerizar por radicales monómeros en una mezcla de reacción acuosa. Típicamente, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de uno o más iniciadores de polimerización convencionales.

Los radicales se pueden formar, por ejemplo, después de homólisis inducida térmicamente o inducida fotoquímicamente de enlaces sencillos o reacciones redox.

Los ejemplos de los iniciadores solubles en agua adecuados incluyen, por ejemplo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico), dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-(imidazolin-2-il)propano o sistemas redox tales como persulfato de amonio/sulfato férrico. Los iniciadores solubles en aceite incluyen, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilaurilo o peróxido de terc-butilo, o compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo y 2,2'-azo-bis-(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). Los iniciadores se pueden utilizar ya sea individualmente o combinados y en general en una cantidad de aproximadamente 0,015 a 0,5% en peso del peso total de la mezcla de reacción acuosa. El experto en la técnica sabe principalmente cómo modificar la cantidad y tipo del iniciador con el fin de modificar las propiedades del

producto polimérico resultante, p. ej., su peso molecular medio.

5 Preferiblemente, los compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-(
imidazolin-2-il)propano, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-aminopropano) o preferiblemente persulfato de potasio,
persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, opcionalmente combinados con un agente reductor, por ejemplo, una
amina o sulfito de sodio, se utilizan como iniciadores de radicales. La cantidad de iniciador, con respecto a los
10 monómeros que se van a polimerizar, generalmente oscila de 10^{-3} a 1,0% en peso, preferiblemente de 10^{-2} a 0,1%
en peso. Los iniciadores se pueden añadir completamente o también solo en parte al comienzo de la polimerización,
con el consiguiente reparto de la cantidad residual durante todo el curso de la polimerización. En una realización
preferida, la polimerización se inicia por medio de un peroxodisulfato de sodio y, después de alcanzar la temperatura
máxima, se continúa con un iniciador de tipo azoico, tal como dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-(imidazolin-2-
il)propano. Al final de la polimerización, se añade preferiblemente un sistema iniciador redox con el fin de reducir el
contenido de monómeros residuales.

15 En otra realización ventajosa, una vez que se completa la reacción de polimerización exotérmica, es decir,
generalmente después de la máxima temperatura, el contenido de monómeros residuales se reduce adicionalmente
mediante la posterior adición del iniciador redox.

20 En otra realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción acuosa y el dispersante
polimérico aniónico se reparten en el reactor de polimerización durante la polimerización. En general, se introduce
inicialmente una porción, p. ej. de 10 a 20% de los monómeros y el dispersante polimérico aniónico. Después del
inicio de la polimerización, se lleva a cabo el reparto mencionado más arriba, opcionalmente acompañado de un
reparto adicional del iniciador de la polimerización.

25 Además, también es posible eliminar agua durante la polimerización y opcionalmente, añadir más dispersante
polimérico aniónico.

30 La temperatura de polimerización generalmente es de 0 a 120°C, preferiblemente de 30 a 90°C. La temperatura de
polimerización se puede seleccionar en base a la cinética de descomposición del iniciador utilizado.

Los tiempos de polimerización son los mismos que se han utilizado convencionalmente en la técnica, generalmente
de 1,5 a 18 horas y preferiblemente de 2 a 6 horas, aunque se podría utilizar tan poco como una hora y media. Sin
embargo, el intento de una polimerización más rápida en un periodo de tiempo más corto crea problemas con la
eliminación de calor. A este respecto se prefiere en gran medida que el medio de polimerización se agite bien o se
35 agite de otra manera durante la polimerización.

El equipo utilizado para la polimerización puede ser simplemente reactores convencionales tales como los utilizados
para las polimerizaciones de aceite-en-agua o agua-en-aceite o de agua en agua.

40 Las conversión de polimerización o el final de la polimerización se puede detectar fácilmente mediante la
determinación del contenido de monómeros residuales. Los métodos para este fin son familiares para los expertos
en la técnica (p. ej., HPLC).

45 La polimerización se lleva a cabo preferiblemente de tal manera 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.

Después de la polimerización, puede ser ventajoso enfriar la mezcla de reacción acuosa antes de añadir
opcionalmente otros aditivos, tales como sales o ácidos, a la dispersión, preferiblemente agitando.

50 Para reducir el contenido de monómero residual, también es posible aumentar la temperatura durante el transcurso
de la polimerización. Alternativamente, también es posible usar iniciadores adicionales durante y al final de la
polimerización y/o destructores de monómeros residuales.

55 Los destructores de monómeros residuales en el significado de la invención son sustancias que modifican los
monómeros polimerizables por medio de una reacción química de tal manera que ya no sean polimerizables, de
manera que en el significado de la invención no haya más monómeros. Las sustancias que reaccionan con el doble
enlace presente en los monómeros y/o sustancias que pueden iniciar una polimerización más extensa se pueden
utilizar para este propósito. Como destructores de monómeros residuales que reaccionan con el doble enlace, se
pueden utilizar por ejemplo agentes reductores, preferiblemente sustancias del grupo de los ácidos y las sales
60 neutras de ácidos derivados del azufre que tiene un número de oxidación menor que VI, preferiblemente ditionito de
sodio, tiosulfato de sodio, sulfito de sodio o disulfito de sodio, y/o sustancias que tienen un grupo sulfuro de
hidrógeno, preferiblemente hidrogenosulfuro de sodio o compuestos del grupo de los tioles, preferiblemente
mercaptoetanol, dodecilmercaptano, ácido tiopropiónico o sales del ácido tiopropiónico o ácido tiopropanosulfónico o
sales de ácido tiopropanosulfónico, y/o sustancias del grupo de las aminas, preferiblemente del grupo de las aminas

con baja volatilidad, preferiblemente diisopropanolamina o aminoetiletanolamina, y/o sustancias del grupo que comprende sales de Bunte, ácido formamidinosulfónico, dióxido de azufre, soluciones acuosas y orgánicas de dióxido de azufre o tiourea.

5 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en agua tiene un contenido residual de monómeros aniónicos de a lo sumo 5.000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más preferiblemente a lo sumo 1.000 ppm, adicionalmente aún más preferiblemente a lo sumo 800 ppm, lo más preferiblemente a lo sumo 600 ppm y en particular a lo sumo 400 ppm.

10 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en agua tiene un contenido residual de monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I) de a lo sumo 5.000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más preferiblemente a lo sumo 1.000 ppm, adicionalmente aún más preferiblemente a lo sumo 800 ppm, lo más preferiblemente a lo sumo 600 ppm y en particular a lo sumo 400 ppm.

15 La reacción de polimerización transforma la mezcla de reacción acuosa en una dispersión polimérica de agua en agua.

Después de la reacción de polimerización, la dispersión polimérica de agua en agua resultante se puede destilar con el fin de reducir el contenido de disolvente.

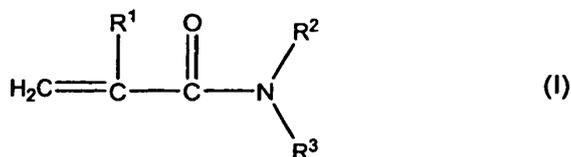
20 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, se añade ácido después de la polimerización en cantidades de 0,1 a 5,0% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción acuosa. Pueden estar presentes ácidos orgánicos solubles en agua y/o ácidos inorgánicos. Más específicamente, los ácidos orgánicos solubles en agua adecuados son los ácidos orgánicos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, preferiblemente ácidos mono-, di-, policarboxílicos alifáticos o aromáticos y/o ácidos hidroxicarboxílicos, preferiblemente ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico, especialmente preferiblemente ácido cítrico, ácido adípico y/o ácido benzoico. Los ácidos inorgánicos adecuados son ácidos minerales solubles en agua, preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Son muy particularmente preferidos el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido benzoico, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y/o el ácido fosfórico.

35 Preferiblemente, la mezcla de reacción acuosa contiene de 0,5 a 5,0% en peso de al menos un ácido y/o de 0,5 a 5,0% en peso de al menos una sal, ascendiendo el contenido total de ácido y de sal preferiblemente a 5,0% en peso, en base al peso total de la dispersión. Preferiblemente, cuando está presente una sal, así como un ácido, el anión de la sal difiere de la naturaleza química del ácido, es decir, cuando el ácido es ácido cítrico, la sal no es sal de ácido cítrico.

40 Un aspecto adicional de la invención se refiere a una dispersión polimérica de agua en agua que comprende agua, un dispersante polimérico aniónico y un copolímero aniónico entrecruzado.

El dispersión polimérica de agua en agua comprende

- (i) un dispersante polimérico aniónico y
 (ii) un copolímero aniónico entrecruzado derivado de una composición monomérica que contiene
 45 a) al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I)



en donde

50 R^1 significa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$; y
 R^2 y R^3 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$;

55 en base al peso total de monómeros;

b) al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales.;

c) 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento preferiblemente etilénicamente insaturados, en base al peso total de monómeros;

- d) 0 a 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₄-C₁₈ de ácido (met)acrílico hidrófobos, en base al peso total de monómeros; y
 e) opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados.

5 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en agua es obtenible por medio del método de acuerdo con la invención descrita anteriormente.

10 Las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención pueden ser suspensiones poliméricas de agua en agua, emulsiones poliméricas de agua en agua, soluciones poliméricas de agua en agua o mezclas de las mismas.

15 En una realización preferida de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención, el peso molecular promedio ponderal M_w del copolímero aniónico entrecruzado es mayor que el peso molecular promedio ponderal M_w del dispersante polimérico aniónico. El experto en la técnica sabe cómo medir e influir en el peso molecular promedio ponderal del copolímero aniónico entrecruzado, por ejemplo, mediante la modificación de la concentración de iniciador, la adición de agentes de transferencia de cadena, y similares. Preferiblemente, el peso molecular promedio ponderal se determina mediante cromatografía de penetración en gel (GPC), utilizando preferiblemente ácido fórmico al 1,5% como eluyente frente a patrones de pululano, o mediciones reológicas.

20 Preferiblemente, el copolímero aniónico entrecruzado exhibe un grado de polimerización de al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%, aún más preferiblemente al menos 99%, adicionalmente aún más preferiblemente al menos 99,9%, lo más preferiblemente al menos 99,95% y en particular al menos 99,99%.

25 Preferiblemente, el peso molecular promedio ponderal del copolímero aniónico entrecruzado es de al menos 1.000.000 g mol⁻¹, más preferiblemente al menos 1.250.000 g mol⁻¹, aún más preferiblemente al menos 1.500.000 g mol⁻¹, adicionalmente aún más preferiblemente al menos 1.750.000 g mol⁻¹, lo más preferiblemente al menos 2.000.000 g mol⁻¹ y en particular al menos 2.500.000 g mol⁻¹.

30 Preferiblemente, la dispersidad de peso molecular M_w/M_n del copolímero aniónico entrecruzado está dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferiblemente de 1,5 a 3,5 y en particular de 1,8 a 3,2. En una realización preferida, M_w/M_n está dentro del intervalo de $2,7 \pm 0,7$, más preferiblemente de $2,7 \pm 0,5$, aún más preferiblemente de $2,7 \pm 0,4$, adicionalmente aún más preferiblemente de $2,7 \pm 0,3$, más preferiblemente de $2,7 \pm 0,2$ y en particular de $2,7 \pm 0,1$.

35 Preferiblemente, el contenido del copolímero aniónico entrecruzado está dentro del intervalo de 0,1 a 90% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 80% en peso, aún más preferiblemente de 2,5 a 70% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de 5,0 a 60% en peso, lo más preferiblemente de 10 a 40% en peso y en particular de 15 a 25% en peso, en base al peso total de la dispersión polimérica de agua en agua.

40 Preferiblemente, el contenido total de polímero, es decir, el contenido de copolímero aniónico entrecruzado y dispersante polimérico, está dentro del intervalo de $40 \pm 20\%$ en peso, más preferiblemente de $40 \pm 15\%$ en peso, aún más preferiblemente de $40 \pm 15\%$ en peso, y lo más preferiblemente de $40 \pm 5\%$ en peso, en base al peso total de la dispersión. En una realización preferida, el contenido total de polímero es de al menos 36% en peso, más preferiblemente de al menos 37% en peso, aún más preferiblemente de al menos 38% en peso, muy preferiblemente de al menos 39% en peso, lo más preferiblemente de al menos 40% en peso y, en particular dentro del intervalo de 40 a 45% en peso.

45 En una realización preferida, la razón en peso relativa del copolímero aniónico entrecruzado con respecto al dispersante polimérico aniónico está en el intervalo de 10:1 a 0,1:1, más preferiblemente de 9:1 a 0,25:1, aún más preferiblemente de 8:1 a 0,5:1, adicionalmente aún más preferiblemente de 7:1 a 1:1, lo más preferiblemente de 6:1 a 2:1 y, en particular de 5:1 a 3:1. En otra realización preferida, la razón en peso relativa del copolímero aniónico entrecruzado con respecto al dispersante polimérico aniónico está en el intervalo de 9:1 a 0,05:1, más preferiblemente de 7:1 a 0,1:1, aún más preferiblemente de 5:1 a 0,3:1, adicionalmente aún más preferiblemente de 3:1 a 0,5:1, lo más preferiblemente de 2:1 a 1:1 y en particular 1,5:1 a 1,2:1. Preferiblemente, la relación en peso relativa de copolímero aniónico entrecruzado:dispersante polimérico aniónico es $> 1:1$.

50 Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal M_w de la mezcla polimérica presente en la dispersión polimérica de agua en agua, que comprende el copolímero aniónico entrecruzado y el dispersante polimérico aniónico, está en un intervalo por encima de $1,5 \cdot 10^6$ g/mol, medido según el método GPC.

60 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención tiene

- una viscosidad de la solución (de acuerdo con Brookfield) dentro del intervalo de 500 a 5000 mPas, más preferiblemente de 800 a 3000 mPas, aún más preferiblemente de 1.000 a 2.500 mPas, lo más preferiblemente de 1.200 a 2.000 mPas, y en particular de 1.400 a 1.800 mPas, y/o

- una viscosidad del producto dentro del intervalo de 1.000 a 50.000 mPas, más preferiblemente de 5.000 a 30.000 mPas, aún más preferiblemente de 8.000 a 25.000 mPas, lo más preferiblemente de 10.000 a 20.000 mPas, y en particular de 12.000 a 19.000 mPas, y/o
- una viscosidad de la sal dentro del intervalo de 300 a 1.000 mPas, más preferiblemente de 350 a 900 mPas, aún más preferiblemente de 400 a 850 mPas, lo más preferiblemente 450 a 800 mPas, y en particular de 500 a 750 mPas.

Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención exhibe un valor de tan delta a 0,005 Hz (0,00464 Hz) en una solución al 0,5% en peso a 25°C dentro del intervalo de 4,0 a 12,0, más preferiblemente 4,5 a 10,0, lo más preferiblemente 5,0 a 9,0.

Tan delta es una medida de la viscoelasticidad. El valor de tan delta es la razón del módulo pérdida G'' (viscoso) con respecto al módulo de almacenamiento G' (elástico) dentro del sistema. Las mediciones de G' y G'' se registran y se utilizan para calcular los valores de tan delta (G''/G'). Por un lado, a una tensión equivalente, los materiales con tan delta bajo (<1) y valor de G' más alto se estiran o deforman menos, exhibiendo de ese modo una estructura asociado más fuerte. Estos materiales son mecánicamente estables y no se relajan en el marco temporal o a la frecuencia de la medición. Tales materiales son por lo tanto más elástico. Por otra parte, a una tensión equivalente, los materiales con un valor de tan delta superior (>1) y valor de G'' superior exhiben un tipo de respuesta viscoso y la tensión de la muestra permitirá que el polímero lineal se relaje a una frecuencia baja. Se ha encontrado sorprendentemente que cuando se varía la longitud de cadena del radical hidrófobo del monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (I) ($R = ^2$), el valor tan delta de la dispersión polimérica de agua en agua puede disminuir. En otras palabras, se puede desencadenar la viscoelasticidad del sistema por la naturaleza química del monómero hidrófobo.

El experto en la técnica sabe cómo determinar el valor de tan delta. Preferiblemente, el valor de tan delta a 0,005 Hz se obtiene usando un reómetro en el modo de oscilación en una solución acuosa al 0,5% en peso de polímero en agua desionizada después de volteo durante dos horas.

Preferiblemente, las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención son líquidas. En comparación con los polvos y las pastas, las dispersiones líquidas son más fáciles de dosificar. Los polvos usualmente requieren un equipo de dosificación costoso.

El contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en agua puede ser el que es después de la polimerización in situ. En una realización preferida, sin embargo, el contenido de agua se reduce, p. ej., mediante vaporización de una porción del agua.

En una realización preferida, el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en agua está dentro del intervalo de $40 \pm 25\%$ en peso, más preferiblemente de $40 \pm 20\%$ en peso, aún más preferiblemente de $40 \pm 15\%$ en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de $40 \pm 10\%$ en peso, lo más preferiblemente de $40 \pm 7,5\%$ en peso y, en particular de $40 \pm 5\%$ en peso. En otra realización preferida, el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en agua está dentro del intervalo de $50 \pm 25\%$ en peso, más preferiblemente de $50 \pm 20\%$ en peso, aún más preferiblemente de $50 \pm 15\%$ en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de $50 \pm 10\%$ en peso, lo más preferiblemente de $50 \pm 7,5\%$ en peso y, en particular de $50 \pm 5\%$ en peso. En otra realización preferida adicional, el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en agua está dentro del intervalo de $60 \pm 25\%$ en peso, más preferiblemente de $60 \pm 20\%$ en peso, aún más preferiblemente de $60 \pm 15\%$ en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de $60 \pm 10\%$ en peso, lo más preferiblemente de $60 \pm 7,5\%$ en peso y en particular de $60 \pm 5\%$ en peso. En todavía otra realización preferida adicional, el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en agua está dentro del intervalo de $63 \pm 20\%$ en peso, más preferiblemente de $63 \pm 15\%$ en peso, aún más preferiblemente de $63 \pm 10\%$ en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de $63 \pm 7\%$ en peso, lo más preferiblemente de $63 \pm 5\%$ en peso y, en particular de $63 \pm 3\%$ en peso. En una realización particularmente preferida, el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en agua es a lo sumo de 80% en peso, más preferiblemente a lo sumo de 75% en peso, aún más preferiblemente a lo sumo de 72% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente a lo sumo de 70% en peso, lo más preferiblemente a lo sumo de 68% en peso y, en particular a lo sumo 67% en peso.

En una realización preferida, el contenido de polímero total de las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención es de al menos 20% en peso, más preferiblemente de al menos 30% en peso, aún más preferiblemente de al menos 35% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de al menos 40% en peso, lo más preferiblemente dentro del intervalo de 45% en peso a 65% en peso y en particular de 50% en peso a 60% en peso, en base al peso total de las dispersiones poliméricas de agua en agua. En otra realización preferida, el contenido de polímero total de las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención es de al menos 10% en peso, más preferiblemente de al menos 15% en peso, aún más preferiblemente de al menos 20% en peso, adicionalmente aún más preferiblemente de al menos 25% en peso, lo más preferiblemente dentro del intervalo de 25% en peso a 45% en peso y en particular de 30% en peso a 40% en peso a en base al peso total de las dispersiones poliméricas de agua en agua.

En una realización particularmente preferida, el contenido de polímero total de las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención está cerca del límite de saturación, es decir, cerca de la concentración limitante más allá del cual no puede ser dispersado polímero adicional (en condiciones ambientales y sin la adición de otros emulsionantes). Preferiblemente, el contenido total de polímero de la dispersión polimérica de agua en agua es de al menos 50% de dicha concentración limitante, más preferiblemente de al menos 60%, aún más preferiblemente de al menos 70%, adicionalmente aún más preferiblemente de al menos 80%, lo más preferiblemente de al menos 85% y en particular de al menos 90% de dicha concentración. El experto en la técnica sabe cómo determinar la concentración limitante de una dispersión polimérica de agua en agua en condiciones ambientales.

De este modo, en otras palabras, el contenido de agua de las dispersiones poliméricas de agua en agua se encuentra preferiblemente cerca del límite de saturación. Las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención pueden ser comercializadas como productos concentrados estables que se diluyen antes de la aplicación individual. La provisión en forma de productos concentrados reduce los costes de transporte y mejora el rendimiento de manipulación. Se ha encontrado, sorprendentemente, que la polimerización in situ de los monómeros que forman el copolímero aniónico entrecruzado en presencia del dispersante polimérico aniónico se puede llevar a cabo a concentraciones comparativamente altas de monómero (es decir, a un contenido comparativamente bajo de agua) y, por tanto, se obtiene una dispersión polimérica de agua en agua altamente concentrada sin necesidad de etapas de concentración, tales como la evaporación de cantidades sustanciales de agua excesiva a vacío a temperatura elevada.

Opcionalmente, las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención pueden contener otros componentes convencionales, p. ej. en forma de ácidos y/o sales solubles en agua o solubles en aceite. El ácido está presente preferiblemente en cantidades de 0,1 a 3% en peso y la sal en cantidades de 0,1 a 3% en peso, cada uno referido a la dispersión total, y el ácido y la sal tomados juntos están preferiblemente presentes en cantidades de 5% en peso a lo sumo, preferiblemente de 4% en peso a lo sumo, con respecto al peso total de la dispersión.

Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención contiene de 0,5 a 5,0% en peso de al menos un ácido y/o de 0,5 a 5,0% en peso de al menos una sal, ascendiendo el contenido total de ácido y sal a 5,0% en peso, en base al peso total de la dispersión.

Dichos componentes convencionales adicionales pueden añadirse antes, durante o después de la polimerización.

Preferiblemente, la conductividad eléctrica de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención a 20°C es de al menos $1,0 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, más preferiblemente de al menos $2,5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, aún más preferiblemente de al menos $5,0 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, adicionalmente aún más preferiblemente dentro del intervalo de 5,0 a $80 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, lo más preferiblemente dentro del intervalo de $7,5$ a $70 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, y en particular dentro del intervalo de 10 a $60 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

Además, las dispersiones poliméricas de agua en agua 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, preferiblemente de hasta 15% en peso, y más preferiblemente de hasta 10% en peso, con respecto al dispersante polimérico aniónico. Más específicamente adecuados en este contexto son los polialquilenglicoles, preferiblemente polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloque de óxidos de propileno/etileno, con pesos moleculares de 50 a 50.000, preferiblemente 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 los productos de reacción de los mismos con aminas grasas que tienen C₆-C₂₂ en los residuos de alquilo o alquileo.

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

Las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención son estables durante el almacenamiento, es decir, no se observa sedimentación sustancial de los ingredientes durante el almacenamiento en condiciones ambientales durante varios días. Puesto que la sedimentación produce un cambio del valor de turbidez de la dispersión polimérica de agua en agua, la estabilidad de almacenamiento se puede expresar en términos de una disminución del valor de turbidez durante el almacenamiento. Los métodos ópticos adecuados para medir el valor de turbidez son conocidos por un experto normal en la técnica. Preferiblemente, el valor de turbidez de la dispersión polimérica de agua en agua no cambia más de 25%, más preferiblemente no más de 20%, aún más preferiblemente no más de 15%, adicionalmente aún más preferiblemente más de 10%, lo más preferiblemente no más de 7,5% y en particular no más de 5% después del almacenamiento durante 28 días en condiciones ambientales.

Preferiblemente, las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención son ácidas, es decir, tienen un valor de pH por debajo de 7,0, más preferiblemente por debajo de 6,5, aún más preferiblemente por debajo de 6,0, adicionalmente aún más preferiblemente por debajo de 5,5, lo más preferiblemente por debajo de 5,0 y en

particular por debajo 4,5.

Las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención tienen varias ventajas sobre las dispersiones de polímeros convencionales de agua en agua, p. ej.:

- 5 • se pueden obtener copolímeros aniónicos entrecruzados que tienen un peso molecular más alto que dan como resultado entre otros la mejora de las propiedades reológicas de las dispersiones poliméricas de agua en agua;
- 10 • las viscosidades de los productos y resistencia a las sales son extremadamente altas - estas propiedades son particularmente deseables para la recuperación mejorada de aceite o en las máquinas de papel con circuito cerrado de agua; los productos que tienen viscosidades de producto altas muestran una disminución de la tendencia a la estratificación;
- 15 • la razón molar de los monómeros iónicos con respecto a los monómeros no iónicos en el dispersante polimérico aniónico y/o en el copolímero aniónico entrecruzado puede variar dentro de amplios límites sin deteriorar significativamente las propiedades esenciales de las dispersiones poliméricas de agua en agua;
- 20 • la química del dispersante polimérico aniónico es sustancialmente independiente de la química del copolímero aniónico entrecruzado; y
- las propiedades ventajosas de las dispersiones poliméricas de agua en agua se mantienen bajo condiciones de cizallamiento.

25 Las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención son útiles como aditivos en procedimientos de separación sólido/líquido, p. ej., como floculantes en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos; como espesantes; o como agentes de retención o coadyuvante de drenaje, p. ej., en la fabricación de papel/retención en papel; o en la deshidratación de lodos en depuradoras de agua o la recuperación de aceite. Muestran un mejor rendimiento de aplicación, especialmente con respecto a la retención de cenizas en la retención y deshidratación de papel, particularmente en condiciones de cizallamiento. Las dispersiones poliméricas de agua en agua obtenibles de acuerdo con la invención tienen la ventaja inesperada de ser excelentes coadyuvantes en la fabricación de papel, particularmente útiles como agentes de retención y deshidratación en la fabricación de papel.

30 Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención como floculante (agente floculante), preferiblemente en la fabricación de papel, preferiblemente como coadyuvante de retención y/o coadyuvante de drenaje, o como espesante o en la recuperación de aceite, o como control de contaminantes o como un coadyuvante de resistencia en seco.

35 En este sentido, "control de contaminantes" se refiere preferiblemente a los contaminantes que aparecen típicamente en la fabricación de papel, incluida la operación para la elaboración de pasta y la fabricación de papel, tales como control de la provisión de partida para la máquina, p. ej., control de contaminantes orgánicos y el control a escala inorgánica; optimización de la sección de prensa, p. ej. control de contaminantes de los rodillos de prensa, control de adherencia de los rodillos de prensa, acondicionamiento/limpieza de las telas de prensa o pasivación de las telas de prensa; pasivación de la sección secadora, p. ej., control de contaminantes del cilindro secador o control de contaminantes de las telas secadoras.

A este respecto, "coadyuvante de resistencia en seco" preferiblemente se refiere también a la tecnología del papel.

45 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel, cartulina o cartón, comprendiendo el procedimiento la etapa de (ii) añadir de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención a una suspensión celulósica acuosa. Preferiblemente, el procedimiento comprende adicionalmente la etapa de (i) añadir un dispersante polimérico aniónico adicional a la suspensión celulósica, en donde la etapa (i) se realiza preferiblemente antes de la etapa (ii).

50 Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una máquina papelera que tiene un circuito cerrado de agua. Se ha encontrado, sorprendentemente, que la alta resistencia a la sal de las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención es particularmente ventajosa cuando se recicla el agua de procesamiento de la máquina, p. ej., por razones económicas y/o ecológicas. Por lo tanto, cuando el agua reciclada ya contiene una cierta cantidad de sal, ésta no causa inmediatamente la precipitación del polímero de la dispersión polimérica de agua en agua. La capacidad salina de la dispersión polimérica de agua en agua es suficientemente alta de modo que el agua de procesamiento se puede reciclar repetidamente sin deteriorar significativamente el rendimiento de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención.

60 Preferiblemente, el procedimiento para la fabricación de papel comprende la formación de una suspensión celulósica, la floculación de la suspensión, opcionalmente cizallamiento mecánico de la suspensión y opcionalmente refloculando la suspensión, el drenaje de la suspensión sobre un tamiz para formar una hoja y a continuación el secado de la hoja, en donde la suspensión es floculada y/o de re-floculada mediante la introducción de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención.

5 Se ha encontrado sorprendentemente que las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención proporcionan un rendimiento mejorado en términos de mejora de la retención, en particular en condiciones de cizallamiento, y aún así mantienen un buen drenaje y rendimiento de formación. Las dispersiones poliméricas de agua en agua flocculan las fibras celulósicas y otros componentes de la fabricación de papel celulósico de manera más eficiente reduciendo de este modo induciendo por lo tanto mejoras en la retención.

10 En el procedimiento para la fabricación de papel de acuerdo con la invención, la dispersión polimérica de agua en agua se puede añadir a las provisiones de fabricación de papel como el único agente de tratamiento en el proceso de fabricación de papel, aunque preferiblemente se puede añadir la dispersión polimérica de agua en agua como parte de un sistema floculante multicomponente en el cual la suspensión celulósica se hace flocular y a continuación reflocular.

15 En un aspecto de la invención, la suspensión celulósica se hace flocular mediante la dispersión polimérica de agua en agua (agente floculante) y a continuación la suspensión celulósica se hace reflocular mediante una adición adicional de la dispersión polimérica de agua en agua (agente refloculante) o alternativamente, mediante otro material floculante (agente refloculante). Opcionalmente, los flóculos formados se degradan antes de ser refloculados, mediante, por ejemplo la aplicación de cizallamiento mecánico. Esto puede ser, por ejemplo haciendo pasar la suspensión celulósica floculada a través de una o más etapas de cizallamiento, tales como un tamiz centrífugo o un ventilador de bomba, etc.

25 En una forma alternativa de la invención, la suspensión celulósica se hace flocular introduciendo un material floculante (agente floculante) y la suspensión celulósica se hace reflocular mediante la introducción de la dispersión polimérica de agua en agua (agente de refloculante). Opcionalmente, los flóculos se degradan antes de la refloculación.

30 La suspensión celulósica se puede hacer flocular introduciendo el agente floculante en la suspensión en cualquier punto de adición adecuado. Esto puede ser, por ejemplo antes de una de las etapas de bombeo o antes del tamiz centrífugo o incluso después del tamiz centrífugo. La suspensión celulósica se puede hacer reflocular a continuación en cualquier punto adecuado después de que se la haya hecho flocular. El agente floculante y el agente refloculante pueden añadirse en estrecha proximidad, por ejemplo sin ninguna etapa de cizallamiento entre las adiciones. Preferiblemente, hay al menos una etapa de cizallamiento (preferiblemente seleccionada entre las etapas de limpieza, bombeo y mezclado) que separa la adición de agente floculante y el agente refloculante. Deseablemente, cuando el agente floculante se aplica antes de una etapa de cizallamiento, por ejemplo una bomba de dilución o el tamiz centrífugo, el agente refloculante puede añadirse después de esa etapa de cizallamiento. Esto puede ser inmediatamente después de la etapa de cizallamiento o más generalmente después. Por lo tanto, el agente floculante puede añadirse antes de una bomba de dilución y el agente refloculante puede añadirse después del tamiz centrífugo.

40 Por lo tanto, se añade la dispersión polimérica de agua en agua como agente floculante y/o como agente refloculante.

45 Deseablemente, la dispersión polimérica de agua en agua puede añadirse a la provisión de partida a una dosis de 5 a 5000 ppm, más preferiblemente de 50 a 2.500 ppm, lo más preferiblemente de 200 a 1.500 ppm, en base al contenido de sólidos.

50 Cuando se utiliza la dispersión polimérica de agua en agua en un procedimiento de fabricación de papel como parte de un sistema floculante multicomponente, se puede añadir como agente floculante y/o agente refloculante. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el sistema floculante multicomponente comprende la dispersión polimérica de agua en agua y un material floculante diferente. Este material floculante puede ser cualquiera del grupo que consiste en polímeros solubles en agua, microcuentas poliméricas insolubles en agua, polisacáridos sin cocer particulados y materiales inorgánicos. Los materiales floculantes adecuados incluyen materiales inorgánicos tales como materiales silíceos, alumbre, cloruro de aluminio y poli(cloruro de aluminio).

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

60 El material floculante puede ser un material silíceo que está en la forma de una composición microparticulada aniónica. Los materiales silíceos incluyen partículas a base de sílice, sílice coloidal, microgeles de sílice, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, borosilicatos, polialuminosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas y arcillas. Las arcillas son preferiblemente arcillas dilatables, por ejemplo, puede ser típicamente una arcilla tipo bentonita. Las arcillas preferidas son dilatables en agua e incluyen arcillas que son naturalmente dilatables en agua

o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo mediante intercambio iónico para hacerlas dilatables en agua. Las arcillas dilatables en agua adecuadas incluyen, pero no se limitan a las arcillas a menudo referidas como hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, attapulgitas y sepiolitas.

5 Alternativamente, el material floculante es una sílice coloidal, seleccionada entre polisilicatos y polialuminosilicatos. Éste incluye microgeles polisilícicos poliparticulados de área de superficie de más de 1.000 m²/g, por ejemplo de microgeles de poli(silicato de aluminio) poliparticulados solubles en agua o de poli(ácido silícico) modificado con aluminato. Además el material floculante puede ser un ácido silícico coloidal.

10 El material floculante puede ser también un borosilicato coloidal. El borosilicato coloidal se puede preparar poniendo en contacto una solución acuosa diluida de un silicato de metal alcalino con una resina de intercambio catiónico para producir un ácido silícico y formando a continuación una base mediante la mezcla de una solución acuosa diluida de un borato de metal alcalino con un hidróxido de metal alcalino para formar una solución acuosa que contiene de 0,01 a 30% de B₂O₃, teniendo un pH de 7 a 10,5.

15 La suspensión celulósica puede comprender una carga. La carga puede ser cualquiera de los materiales de carga utilizados tradicionalmente. Por ejemplo, la carga puede ser arcilla tal como caolín, o la carga puede ser un carbonato de calcio que se podría ser carbonato de calcio molido o, en particular, carbonato de calcio precipitado, o se puede preferir utilizar dióxido de titanio como el material de carga. Los ejemplos de otros materiales de carga también incluyen cargas poliméricas sintéticas. La fabricación de papel puede comprender cualquier cantidad adecuada de carga. En general, la suspensión celulósica comprende al menos 5% en peso de material de carga. Típicamente la cantidad de carga será de hasta 40% o superior, preferiblemente entre 10% y 40% de carga.

20 El material floculante utilizado junto con la dispersión polimérica de agua en agua, puede ser un polímero soluble en agua ramificado aniónico, no iónico, catiónico o anfótero que ha sido formado a partir de un monómero o mezcla de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua. Por ejemplo, el polímero soluble en agua ramificado puede presentar a) una viscosidad intrínseca por encima de 1,5 dl/g y/o viscosidad Brookfield en solución salina de por encima de aproximadamente 2,0 mPa.s.

25 Alternativamente, el material floculante utilizado junto con la dispersión polimérica de agua en agua incluye micropartículas poliméricas aniónicas o anfóteras entrecruzadas.

30 Un procedimiento particularmente preferido emplea un sistema floculante multicomponente que comprende como agente floculante la dispersión polimérica de agua en agua y a continuación como agente refloculante una sustancia floculante aniónica. La sustancia floculante aniónica incluye materiales silíceos tales como sílices microparticuladas, polisilicatos, microcuentas poliméricas aniónicas y polímeros aniónicos solubles en agua, incluyendo polímeros solubles en agua tanto lineales como ramificados.

35 En una realización particularmente preferida del procedimiento para la fabricación de papel, se añade un dispersante polimérico aniónico adicional a la suspensión celulósica, preferiblemente antes de introducir la dispersión polimérica de agua en agua, es decir, el punto de alimentación de dicho dispersante polimérico aniónico adicional ésta situado preferiblemente "aguas arriba" en la máquina papelera con respecto al punto de alimentación de la dispersión polimérica de agua en agua. El punto de alimentación del dispersante polimérico aniónico adicional puede ser, por ejemplo antes de una de las etapas de bombeo o antes del tamiz centrífugo. El dispersante polimérico aniónico adicional y la dispersión polimérica de agua en agua pueden añadirse en estrecha proximidad, por ejemplo sin ninguna etapa de cizallamiento entre las adiciones.

40 Además dicho dispersante adicional puede ser idéntico en estructura y/o distribución de peso molecular al dispersante polimérico aniónico que está presente en la dispersión polimérica de agua en agua y en presencia de los cuales el se lleva a cabo la reacción de polimerización *in situ*. Preferiblemente, sin embargo, dicho dispersante polimérico aniónico adicional difiere del dispersante polimérico aniónico que está presente en la dispersión polimérica de agua en agua. Las realizaciones preferidas del dispersante polimérico aniónico descrito anteriormente con respecto a la dispersión polimérica de agua en agua también se aplican a dicho otro dispersante polimérico aniónico que se emplea preferiblemente adicionalmente en el procedimiento para la fabricación de papel.

45 Preferiblemente, el dispersante polimérico aniónico adicional se deriva (sintetiza) a partir de

- 50 • 30 a 100% en peso de haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquilamonio, haluros de (alc)acriloiloxialquiltrialquilamonio, haluros de alqueniltrialquilamonio y/o haluros de dialquenildialquilamonio, y de 0 a 70% en peso de co-monómeros no iónicos; o
- 55 • un producto copolimerizado de epíclorhidrina y dialquilamina.

60 Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando se emplea la dispersión polimérica acuosa de agua en agua de acuerdo con la invención como agente floculante en un sistema floculante doble, se pueden combinar una retención

y rendimiento de drenaje excelentes, respectivamente, con una buena formación. Por lo general, el rendimiento de retención/drenaje y el rendimiento de formación tienen un efecto antagónico entre sí, pero, sorprendentemente, las propiedades de las dispersiones poliméricas de agua en agua de acuerdo con la invención son ventajosas en ambos aspectos. Las dispersiones poliméricas de agua en agua muestran una retención de cenizas significativamente mejorada, que es una medida bien establecida del rendimiento de retención y de drenaje.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención, pero no deben interpretarse como limitantes de su alcance.

Preparación del polímero dispersante aniónico

Al principio, se pesaron 350 g de agua y 236 g de ácido acrílico en un recipiente de 2 L. La solución de ácido acrílico se pre-neutralizó con 77 g de hidróxido de potasio (45% en peso) hasta un pH de 3,7. A continuación, la solución de monómero se activó con nitrógeno durante 30 min mediante agitación. Con posterioridad, la solución acuosa se enfrió a 19°C y se añadieron a la solución sistema iniciador redox de peroxodisulfato de sodio y peróxido de hidrógeno, así como mercaptoetanol. Después de alcanzar la t_{max} se proporcionó una porción adicional de V-50 al producto para quemar el monómero residual. Ahora el producto se agitó durante 2 h a 90°C. Después de eso el producto acuoso final se enfrió a <50°C y se neutralizó con hidróxido de potasio (45% en peso) hasta un pH de 7,0.

Preparación de la dispersión acuosa aniónica

En primer lugar, se cargaron 272 g de acrilamida (50% en peso), 0,5 g de Versenex 80, 27 g de ácido acrílico, 445 g de agua, 30 g de hidróxido de sodio (50% en peso), 116 g del polímero dispersante aniónico y diversas cantidades de agente de entrecruzamiento (en forma de una solución al 1% en peso) en un recipiente de reacción de vidrio de 2 L equipado con un agitador de ancla, termómetro y un indicador del par de torsión y se homogeneizó mediante agitación. A continuación, la solución de monómero se activó con nitrógeno durante 30 min de agitación a 200 rpm. Posteriormente, la solución acuosa se calentó hasta 40°C y el sistema iniciador se añadió al el recipiente. Después de alcanzar la t_{max} , se añadieron 4 g de VA-044 (10% en peso) agitando con el fin de reducir el contenido de monómero. Después de algunos minutos se añadieron 92 g del polímero dispersante aniónico agitando y el producto final se enfrió a 30°C.

muestra	agente de entrecruzamiento	cantidad de agente de entrecruzamiento [ppm]	viscosidad del producto* [mPas]	viscosidad de la sal* [mPas]
<i>patrón</i>	-	0	9.000	320
A	PEG-diacrilato	2,5	37.000	630
B	PEG-diacrilato	7,5	40.000	630
C	PEG-diacrilato	10	40.000	530

*Medida por medio de un viscosímetro Brookfield

Resultados en una provisión de laboratorio

Experimento 1

Método:

Tipo de provisión: papel reciclado al 100%, 3.000 ppm de lignosulfonato, GCC añadido como carga.

Las pruebas de laboratorio se realizaron utilizando un DFR 04 de BTG Müttek GmbH.

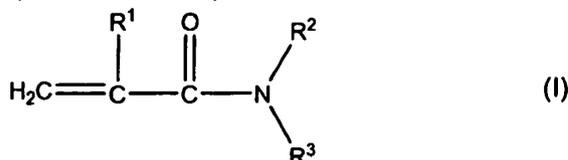
Se mezclaron 1000 ml de una provisión al 0,5% a 800 rpm durante 5 segundos, cuando se añadió el polímero, y la provisión se sometió a cizalla durante 10 segundos adicionales a 1.000 rpm. Se añadió el producto aniónico y el mezclado continuó durante 10 segundos a 500 rpm y se realizó la retención de acuerdo con el proveedor del dispositivo.

Las figuras 1 y 2 muestran el impacto positivo en la retención y la retención de cenizas a 550°C en comparación con las provisiones no tratadas (dosificadas después de la adición de 400 ppm de polímero catiónico granular convencional).

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de una dispersión polimérica de agua en agua que comprende someter una mezcla de reacción acuosa que comprende

- 5 (i) un dispersante polimérico aniónico y
 (ii) una composición monomérica que comprende
 a) al menos 5% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I)



en donde

- 10 R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y
 R² y R³ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅;
 en base al peso total de monómeros;
 b) al menos 5% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales;
 c) de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento, en base al peso total de monómeros;
 15 d) de 0 a 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₄-C₁₈ de ácido (met)acrílico hidrófobos, en base al peso total de monómeros; y
 e) opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados;
 a una reacción de polimerización por radicales libres de manera que la dispersión polimérica de agua en agua resultante contiene un copolímero aniónico entrecruzado.

20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción acuosa no contiene monómeros hidrófobos.

25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el agente de entrecruzamiento contiene 2, 3, 4 o 5 grupos etilénicamente insaturados.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I) se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida,
 30 N-isopropil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)-acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida y N-hidroxiethyl(met)acrilamida.

5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero aniónico polimerizable por radicales se selecciona del grupo que consiste en
 35 a) ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y sales solubles en agua de los mismos;
 b) ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados y sales solubles en agua de los mismos;
 c) ácidos fosfónicos olefinicamente insaturado y sales solubles en agua de los mismos; y
 40 d) acrilamidas sulfometiladas y/o fosfometiladas y sales solubles en agua de los mismos.

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dispersante polimérico aniónico es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio ponderal M_w de a lo sumo 2,0 × 10⁶ g/mol.

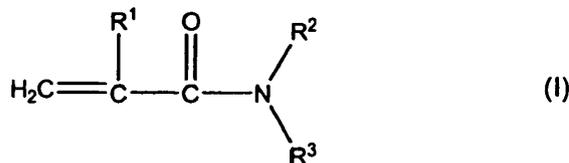
45 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dispersante polimérico aniónico es un polímero aniónico derivado de al menos un monómero aniónico seleccionado del grupo que consiste en

- a) ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y sales solubles en agua de los mismos.;
 50 b) ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados y sales solubles en agua de los mismos.;
 c) ácidos fosfónicos olefinicamente insaturado y sales solubles en agua de los mismos; y
 d) acrilamidas sulfometiladas y/o fosfometiladas y sales solubles en agua de los mismos.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el al menos un monómero aniónico difiere del monómero aniónico polimerizable por radicales.

9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde antes y/o después de la polimerización por radicales, se añade una sal soluble en agua en cantidades de 0,1 a 5,0% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción acuosa.

10. Una dispersión polimérica de agua en agua que comprende
 (i) un dispersante polimérico aniónico y
 (ii) un copolímero aniónico entrecruzado derivado de una composición monomérica que contiene
 a) al menos 5% en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I)



5 en donde
 R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y
 R² y R³ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅;
 en base al peso total de monómeros;

- 10 b) al menos 5% en peso de un monómero aniónico polimerizable por radicales;
 c) de 0,0001 a 1,25% en peso de uno o más agentes de entrecruzamiento etilénicamente insaturados, en base al peso total de monómeros;
 d) de 0 a 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₄-C₁₈ de ácido (met)acrílico hidrófobos, en base al peso total de monómeros; y
 15 e) opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados.

11. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 10, que es obtenible mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

20 12. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, que tiene un contenido de polímero de 40 ± 20% en peso, en base al peso total de la dispersión.

25 13. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que contiene de 0,5 a 5,0% en peso de al menos un ácido y/o de 0,5 a 5,0% en peso de al menos una sal, ascendiendo el contenido total de ácido y de sal a un máximo de 5,0% en peso, en base al peso total de la dispersión.

14. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde la razón en peso relativa de copolímero aniónico entrecruzado : dispersante polimérico aniónico es > 1:01.

- 30 15. El uso de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14
 - como floculante en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos;
 - como espesante;
 - como un control de contaminantes;
 - como un coayuvante de resistencia en seco; o
 35 - como agente de retención o coayuvante de drenaje en la fabricación de papel.

Figura 1

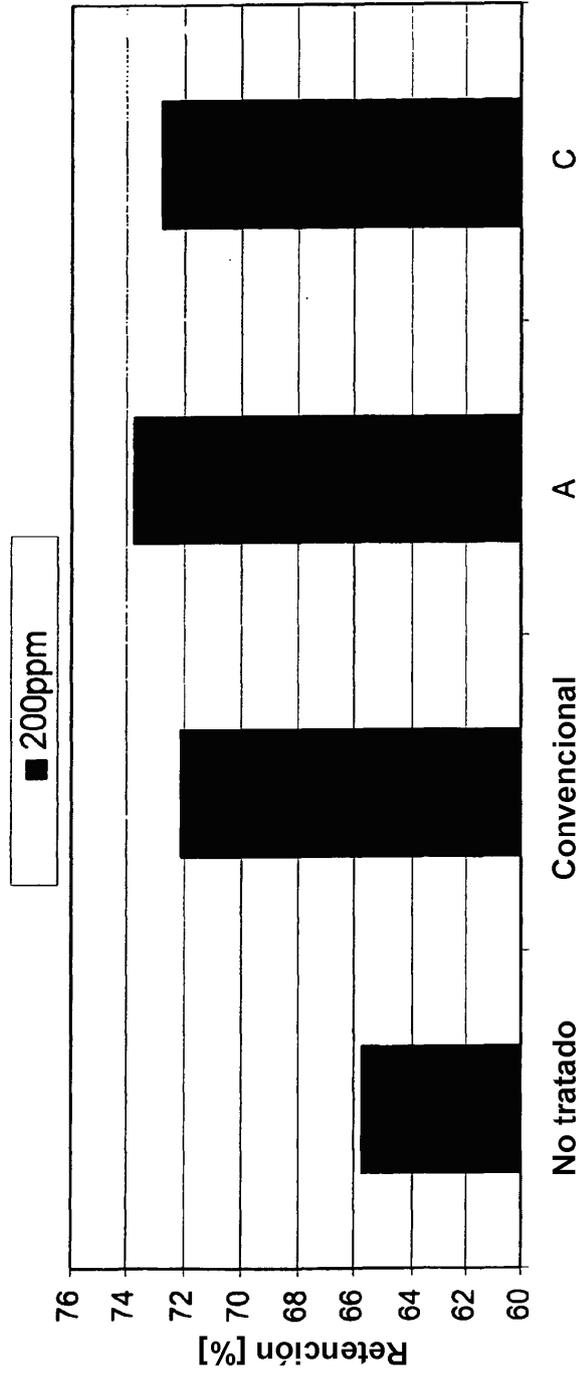


Figura 2

