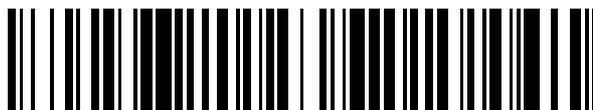


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 739**

51 Int. Cl.:

**C08F 265/10** (2006.01)

**C08F 2/32** (2006.01)

**C08F 265/06** (2006.01)

**C08F 265/04** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2010 E 10713841 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2419462**

54 Título: **Polímero en emulsión inversa bimolecular**

30 Prioridad:

**17.04.2009 EP 09005503**

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

**11.08.2015**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.**

**(100.0%)**

**Rheinweg 11**

**8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**BROECHER, MARKUS;**

**KANTO OEQUIST, CHARLOTTA;**

**SIEVERLING, NATHALIE y**

**LINNEWEBER, GEORG**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 542 739 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

**Polímero en emulsión inversa bimolecular****5 Campo de la invención**

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

**10 Breve descripción de la técnica anterior**

La polimerización en emulsión convencional generalmente implica una fase de aceite dispersada finamente en una fase continua de agua (dispersión polimérica de aceite en agua).

15 En la polimerización en emulsión inversa, se producen polímeros solubles en agua en una fase acuosa dispersa dentro de una fase continua de aceite (dispersión polimérica de agua en aceite). El polímero formado permanece en las gotitas de agua dispersas y no afecta significativamente a la viscosidad de la emulsión. Los productos contienen polímeros con un alto peso molecular medio, pero presentan bajas viscosidades. Esto no solo ofrece una ventaja sobre las emulsiones habituales, sino que ofrece una ventaja con respecto a la formación de un producto seco. Esto se debe a que la emulsión inversa tiene baja viscosidad para un fácil manejo y puede ser bastante concentrada para facilitar su transporte. Es fácilmente posible diluir con una cantidad adecuada de agua y romper la emulsión. Cuando el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en aceite es comparativamente alto, se necesitan solamente cantidades mínimas de agua con el fin de invertir la emulsión de agua en aceite (w/o) en una emulsión de aceite en agua (o/w). Puesto que el polímero se forma en pequeñas gotitas en la emulsión inversa y ya está en solución, se dispersa fácilmente en el agua lo que aumenta drásticamente la viscosidad.

20 Cuando se dispersa la emulsión inversa en un sistema acuoso, la cantidad de agua aumenta súbitamente. Esto hace que las bobinas de polímero se desplieguen y, en consecuencia, aumente sustancialmente la viscosidad del sistema, aunque la emulsión se diluya sustancialmente. Por ejemplo, cuando se vierte 1 ml de una emulsión de agua en aceite en un volumen de 50 ml de agua (factor de dilución 50) la viscosidad de la emulsión de aceite en agua resultante todavía aumenta, por ejemplo, 3 veces.

30 Las dispersiones de agua en aceite que contienen de homopolímeros solubles en agua y copolímeros solubles en agua ya se utilizan ampliamente hoy en día, por ejemplo como agentes de floculación en la sedimentación de sólidos, en particular en el tratamiento de agua y agua de procedimiento o el tratamiento de efluentes, en la extracción de materia prima, principalmente de carbón, aluminio y petróleo, o como agentes auxiliares en la industria azucarera y en la producción de papel.

40 En la fabricación de papel, una pasta de fabricación de papel, es decir, se forma una suspensión acuosa de fibra celulósica que tiene un contenido de agua de usualmente más de 95% en peso en una hoja de papel que tiene típicamente un contenido de agua de menos de 5% en peso. Por lo tanto los aspectos de la deshidratación y de la retención de la fabricación de papel son importantes para la eficacia y coste de la fabricación.

45 La deshidratación mediante sedimentación es el método preferido de drenaje debido a su coste relativamente bajo. Después del drenaje por gravedad se utilizan otros métodos para la deshidratación, por ejemplo vacío, prensado, transferencia a una manta de fieltro y prensado, evaporación y similares. En la práctica real se emplea una combinación de tales métodos para deshidratar, o secar, la hoja hasta el contenido de agua deseado. Dado que el drenaje por gravedad es tanto el primer método de deshidratación empleado como el menos costoso, una mejora en la eficiencia de este procedimiento de drenaje disminuirá la cantidad de agua que se requiere eliminar mediante otros métodos y por lo tanto mejorará la eficacia global de la deshidratación y reducirá el coste de la misma.

50 Se han utilizado diversos aditivos químicos en un intento de aumentar la velocidad a la que drena agua de la hoja formada, y de aumentar la cantidad de sólidos finos y cargas retenidos en la hoja. Los floculantes y los coadyuvantes de drenaje se utilizan ampliamente para optimizar la separación de la fase sólida de la fase líquida en las suspensiones acuosas. El uso de polímeros solubles en agua de alto peso molecular es una mejora significativa en la fabricación de papel. Estos polímeros de alto peso molecular actúan como floculantes, formando flóculos grandes que se depositan sobre la hoja. Ellos también ayudan en la deshidratación de la hoja.

55 Estos polímeros solubles en agua de alto peso molecular pueden ser empleados como, p. ej., dispersiones poliméricas de agua en aceite (w/o) o dispersiones poliméricas de agua en agua (w/w).

60 El papel es una mezcla compleja de fibra, cargas y otros aditivos funcionales y de procesamiento. Estos aditivos se incorporan a la hoja para proporcionar propiedades deseadas tales como la resistencia, el tamaño, opacidad, etc. Los programas de retención son un componente esencial de cualquier régimen químico de extremo húmedo

5 moderno debido a que la retención de estos aditivos de procesamiento y funcionales en la hoja a medida que se forma no solo asegura de que se cumplen las propiedades de la hoja deseadas, sino también se asegura un buen control de costes. Los programas de retención pueden variar de un producto de un solo componente a un programa complejo que consiste en múltiples componentes añadidos en múltiples puntos de adición a lo largo del extremo húmedo.

10 El diseño de un programa de retención para proporcionar una alta retención de ceniza y finos, a la vez que no se afectan negativamente la formación, el drenaje y el funcionamiento de la maquinaria es el sello distintivo de un programa de retención excelente, y este reto ha sido el eje central de mucho trabajo de I + D. Hasta la fecha, una variedad de programas de múltiples componentes que constan de coagulantes, almidón, floculantes y micropartículas (sílice, bentonita, etc.) han demostrado la capacidad de proporcionar estos resultados, pero el coste y la complejidad limitan su utilidad.

15 Por ejemplo, el documento US 5.292.800 describe emulsiones agua en aceite de polímeros solubles en agua o hinchables en agua, en las que la fase oleosa de la emulsión consiste en no menos de 50% en peso de un aceite de origen vegetal o animal. Las emulsiones de polímeros de agua en aceite se pueden utilizar como agentes de retención y coadyuvantes de drenaje en la producción de papel, cartulina y cartón.

20 El documento US 6.117.938 describe emulsiones de polímeros de agua en aceite en las que la fase acuosa comprende una mezcla de polímeros estructurados catiónicos solubles en agua de alto peso molecular con polímeros catiónicos solubles en agua de alto peso molecular, que, o son lineales o tienen un menor grado de estructura. Las mezclas de polímeros son útiles para el drenaje de suspensiones celulósicas tales como las que se encuentran en la producción de papel.

25 El documento EP-A 0 262 945 describe la formación de mezclas homogéneas de diferentes tipos de polímeros solubles en agua mediante la formación de uno de los polímeros a partir de material de partida monomérico por medio de polimerización en una solución del otro polímero. Una mezcla de un polímero de poliamina con una poliamina soluble en agua, que se realiza mediante polimerización de compuestos amínicos o halogenados adecuados, a menudo junto con dimetilamina, con epiclohidrina, es de particular importancia para el encolado de papel.

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

35 El documento WO 02/083743 y el documento US 2005/0183837 describen un complejo interyacente soluble en agua que incluye un primer polímero soluble en agua y uno o más monómeros solubles en agua polimerizados para formar un segundo polímero soluble en agua en presencia del primer polímero soluble en agua. Los complejos interyacentes se pueden utilizar en la fabricación de papel. El complejo interyacente se añade a un lugar adecuado en la máquina de papel para ayudar a la formación de la hoja y la promoción de la deshidratación de la hoja formada.

40 El documento EP 819 651 describe una composición de deshidratación de lodos que se prepara (i) formando una solución acuosa de un monómero no iónico soluble en agua, un co-monómero catiónico, y un polímero catiónico, (ii) emulsionando la solución acuosa en una cantidad suficiente de aceite de hidrocarburo para formar una emulsión de agua en aceite, y (iii) polimerizando los monómeros.

45 El documento EP 807 646 describe un procedimiento para preparar una resina absorbente de agua que permite que la resina absorbente de agua asegure la reducción de la cantidad de liberación de líquido y el aumento de la difusibilidad de líquido. En el procedimiento de preparación, la resina absorbente de agua se prepara polimerizando un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua. Se permite que la polimerización del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua tenga lugar en presencia de una resina absorbente de agua que tiene una tasa de absorción de agua distinta de la de una resina absorbente de agua resultante de la polimerización del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua. En un modo preferido, la polimerización se lleva a cabo mediante un método de polimerización en suspensión de fase inversa.

50 El documento US 2002/188040 describe un complejo intermedio soluble en agua que incluye un primer polímero soluble en agua y uno o más monómeros solubles en agua polimerizados para formar un segundo polímero soluble en agua en presencia del primer polímero soluble en agua. El complejo interyacente soluble en agua forma una solución en el agua que está libre de partículas de polímero insolubles. Los complejos interyacentes se pueden utilizar para tratar un lodo residual mediante la adición de una cantidad eficaz de los mismos a los lodos residuales. Los complejos interyacentes también se pueden utilizar en la fabricación de papel mediante la adición de una

cantidad eficaz de los mismos a una pasta o una lámina en formación en un lugar adecuado en una máquina de fabricación de papel. Los complejos interyacentes se pueden utilizar adicionalmente como un modificador de la reología en sistemas acuosos mediante la adición de una cantidad eficaz de los mismos a un medio acuoso para lograr una viscosidad, reología, o propiedad de curva de flujo deseadas.

5 Existe la necesidad continua de desarrollar nuevos coadyuvantes de retención y deshidratación (drenaje) para aumentar la eficacia de la fabricación de pasta o papel.

### Compendio de la invención

10 Se ha encontrado, sorprendentemente, que son obtenibles dispersiones poliméricas de agua en aceite que presentan mejores características de retención y de deshidratación (drenaje) mediante un procedimiento para la preparación de una dispersión polimérica de agua en aceite que comprende las etapas de

- 15 (a) preparar una dispersión de monómero de agua en aceite que comprende
- o agua;
  - o una sustancia oleosa;
  - o un emulsionante de agua en aceite;
  - o un primer polímero catiónico derivado de una mezcla de monómeros que comprende uno o más derivados catiónicos de ácido (alc)acrílico, y uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, en donde el contenido de monómeros catiónicos es a lo sumo 95% en peso, basándose en el peso total de monómeros;
  - o un monómero catiónico polimerizable por radicales, preferiblemente un derivado de ácido (alc)acrílico catiónico polimerizable por radicales; y
  - o opcionalmente, uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales; y
- 20 (b) polimerizar por radicales el monómero catiónico polimerizable por radicales, preferiblemente derivado de ácido (alc)acrílico, y los opcionalmente presentes uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, produciendo de este modo un segundo polímero catiónico.

30 La polimerización *in situ* del monómero catiónico polimerizable por radicales, preferiblemente un derivado catiónico de ácido (alc)acrílico polimerizable por radicales, en la dispersión de monómero de agua en aceite que contiene el primer polímero catiónico produce una dispersión polimérica de agua en aceite que contiene dos polímeros catiónicos diferentes en la mezcla, a saber, el primer polímero catiónico, así como el segundo polímero catiónico. La tecnología de emulsión inversa proporciona un método para lograr mayor concentración activa del floculante y un peso molecular mayor en comparación con la tecnología de dispersión de agua en agua (w/w).

35 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de este tipo no son obtenibles polimerizando los monómeros en ausencia del primer polímero catiónico y añadiendo el primer polímero catiónico después de eso, sino que requieren la presencia del primer polímero catiónico durante la reacción de polimerización.

40 De lo contrario, se obtienen diferentes productos que exhiben diferentes propiedades. En particular, por un lado, cuando se añade una dispersión acuosa de un primer polímero catiónico a una dispersión de agua en aceite que ha sido obtenida por separado mediante la polimerización de un monómero catiónico polimerizable por radicales y opcionalmente uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizable por radicales, el agua contenida en la dispersión acuosa del primer polímero catiónico aumenta el contenido de agua de la mezcla resultante. Típicamente, el agua adicional convierte la dispersión polimérica de agua en aceite (w/o) en una dispersión polimérica de aceite en agua (o/w), lo que aumenta drásticamente su viscosidad, o al menos provoca la formación de terrones o granos. Por otro lado, cuando se añade un polvo del primer polímero catiónico (es decir, en ausencia de agua con el fin de no influir en la razón agua:aceite), es prácticamente imposible disolver el primer polímero catiónico en la fase acuosa de la dispersión polimérica de agua en aceite.

50 El contenido de agua de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención está bien equilibrada. Por un lado, el contenido de agua es suficientemente alto con el fin de permitir la polimerización en condiciones estables - si el contenido de agua durante la polimerización es demasiado bajo, la disipación de calor es ineficaz y causa problemas graves. Por otro lado, el contenido de agua es suficientemente bajo con el fin de mantener bajos los costes de transporte y para prevenir la inversión espontánea de agua en aceite (w/o) en aceite en agua (o/w).

### Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 ilustra esquemáticamente la composición de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención. La Figura 2 muestra una comparación de la retención de finos y cenizas obtenida con emulsiones

convencionales frente a las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención (emulsiones (W/O) duales).

La Figura 3 muestra una comparación del drenaje logrado con emulsiones convencionales vs. las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención (emulsiones (W/O) duales).

La Figura 4 muestra el aumento sinérgico de la retención de cenizas con las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención (emulsiones (W/O) duales).

La Figura 5 muestra la mejora de la eficacia del material de carga alcanzada con las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención (emulsiones (W/O) duales). El contenido de cenizas en el papel se controla dependiendo de la dosis del coadyuvante de carga y de retención a lo largo del tiempo.

### Descripción detallada de la invención

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

(a) preparar una dispersión de monómero de agua en aceite que comprende agua; una sustancia oleosa; un emulsionante de agua en aceite; un primer polímero catiónico derivado de una mezcla de monómeros que comprende uno o más derivados catiónicos de ácido (alc)acrílico, y uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, en donde el contenido de monómeros catiónicos es a lo sumo de 95% en peso, basándose en el peso total de monómeros; un monómero catiónico polimerizable por radicales; y, opcionalmente, uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales; y

(b) polimerizar por radicales el monómero catiónico polimerizable por radicales y los opcionalmente presentes uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales produciendo de este modo un segundo polímero catiónico.

El término "dispersión de agua en aceite" está bien aceptado en la técnica. Por lo general, el término se refiere a dispersiones (emulsiones) en donde la fase continua es aceite y la fase discontinua es agua, la fase acuosa discontinua está dispersa en la fase continua de aceite. Preferiblemente, la "dispersión de monómero de agua en aceite", de acuerdo con la invención comprende al menos agua, la sustancia oleosa, el monómero catiónico polimerizable por radicales, el emulsionante de agua en aceite, el primer polímero catiónico, y opcionalmente, los uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales. Del mismo modo, preferiblemente, la "dispersión polimérica de agua en aceite" de acuerdo con la invención comprende al menos agua, la sustancia oleosa, el emulsionante de agua en aceite, el primer polímero catiónico y el segundo polímero catiónico obtenido mediante polimerización por radicales del monómero catiónico polimerizable por radicales y, opcionalmente, uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales. Cada uno de los componentes anteriores será descrito y definido más completamente más adelante.

Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "soluble en agua" se refiere preferiblemente a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos 10 g l<sup>-1</sup>, más preferiblemente al menos 25 g l<sup>-1</sup>, aún más preferiblemente al menos 50 g l<sup>-1</sup>, Aún más preferiblemente al menos 100 g l<sup>-1</sup>, muy preferiblemente al menos 250 g l<sup>-1</sup> y particularmente al menos 500 g l<sup>-1</sup>.

Para el propósito de la memoria descriptiva, el término "segundo polímero catiónico" se refiere al polímero que es obtenible mediante una reacción de polimerización *in situ* en donde la dispersión monomérica de agua en aceite que comprende el monómero catiónico polimerizable por radicales y, opcionalmente, uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, se polimeriza en presencia del primer polímero catiónico.

Cabe destacar que la presencia del primer polímero catiónico durante la polimerización por radicales del monómero catiónico polimerizable por radicales, preferiblemente un derivado de ácido (alc)acrílico catiónico polimerizable por radicales, y los opcionalmente presentes uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, es esencial para las propiedades de la dispersión polimérica de agua en aceite resultante. No son obtenibles dispersiones poliméricas de agua en aceite idénticas polimerizando los monómeros en ausencia del primer polímero catiónico y añadiendo el primer polímero catiónico después de eso. El primer polímero catiónico es parte de una dispersión de agua en aceite en la que el segundo polímero catiónico se polimeriza a partir del monómero catiónico polimerizable por radicales, preferiblemente un derivado de ácido (alc)acrílico catiónico polimerizable por radicales, y los opcionalmente presentes uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales.

La estructura interna del sistema polimérico bimolecular resultante del primer polímero catiónico y el segundo polímero catiónico, sin embargo, no puede ser reproducida mezclando simplemente un primer polímero catiónico y un polímero obtenido separadamente a partir de los mismos monómeros que el segundo polímero catiónico (véase la sección experimental). Se ha encontrado sorprendentemente que existe una sinergia entre el primer y el segundo polímero catiónico, que se acentúa fuertemente cuando el segundo polímero catiónico se polimeriza en presencia

del primer polímero catiónico, pero que no se puede reproducir cuando el primer polímero catiónico y el segundo polímero catiónico se sintetizan por separado y se combinan después de eso.

5 La situación se ilustra adicionalmente en la Figura 1, que muestra vaso de precipitados 1 con un líquido opaco en su interior. Una pequeña porción 2 del vaso de precipitados 1 se amplía indicando dónde dichas gotitas de agua líquida opaca 3 se dispersan en la fase continua de aceite y contienen los primeros polímeros catiónicos 4, así como los segundos polímeros catiónicos 5.

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

20 La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende adicionalmente una o más sustancias aceitosas. Preferiblemente, la sustancia oleosa es un líquido orgánico inerte sustancialmente inmiscible con agua (fase oleosa). En este sentido, "sustancialmente inmiscible con agua" significa que la solubilidad de la sustancia oleosa pura en agua pura a temperatura ambiente está preferiblemente por debajo de 10 mg l<sup>-1</sup>, más preferiblemente por debajo de 1,0 mg l<sup>-1</sup>, aún más preferiblemente por debajo de 0,1 mg l<sup>-1</sup>, todavía más preferiblemente por debajo de 0,01 mg l<sup>-1</sup>, lo más preferiblemente por debajo de 1,0 10<sup>-3</sup> mg l<sup>-1</sup> y en particular por debajo de 1,0 10<sup>-4</sup> mg l<sup>-1</sup>. El término "inerte" significa que la sustancia oleosa como tal preferiblemente no contiene grupos funcionales etilénicamente insaturados polimerizables por radicales.

30 El contenido de la sustancia oleosa puede variar de 0,01 a 99,99% en peso. Preferiblemente, el contenido de la sustancia oleosa está dentro del intervalo de 0,1 a 60% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 55% en peso, aún más preferiblemente de 2,5 en peso a 50% en peso, todavía más preferiblemente de 5,0 a 45% en peso, lo más preferiblemente de 10 a 40% en peso y en particular de 15 a 35% en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. En una realización preferida, el contenido de la sustancia oleosa está dentro del intervalo de 14 a 34% en peso, más preferiblemente de 16 a 32% en peso, aún más preferiblemente de 18 a 30% en peso, aún más preferiblemente de 20 a 28% en peso, lo más preferiblemente de 22 a 26% en peso y en particular de 23 a 25% en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

40 La sustancia oleosa puede ser un compuesto sustancialmente puro o una mezcla de diversos compuestos. La sustancia oleosa puede ser cualquier líquido hidrófobo alifático y/o aromático inerte que no interfiera en la reacción de polimerización por radicales. Los ejemplos de tales líquidos hidrófobos incluyen benceno, xileno, tolueno, aceites minerales, parafinas, aceites isoparafínicos, querosenos, naftas, ceras, aceites vegetales, y similares, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la sustancia oleosa es un hidrocarburo lineal, cíclico y/o ramificado, que contiene preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 24 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 22 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono y en particular de 14 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente, el hidrocarburo es alifático. Preferiblemente, la sustancia oleosa tiene una densidad inferior a 1,0 g ml<sup>-1</sup>, más preferiblemente por debajo de 0,9 g ml<sup>-1</sup>, aún más preferiblemente por debajo de 0,85 g ml<sup>-1</sup>, lo más preferiblemente por debajo de 0,83 g ml<sup>-1</sup> y en particular por debajo de 0,82 g ml<sup>-1</sup>. Preferiblemente, la sustancia oleosa tiene un punto de fluidez (punto de solidificación) dentro del intervalo de -150°C a 50°C, más preferiblemente de -120°C a 20°C, aún más preferiblemente de -100°C a 0°C, lo más preferiblemente de -90°C a -50°C y, en particular de -80°C a -60°C.

50 En una realización preferida, la sustancia oleosa comprende uno o más hidrocarburos alifáticos seleccionados del grupo que consiste en dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano y eicosano, siendo particularmente preferido hexadecano. Una sustancia oleosa adecuada es una mezcla de hidrocarburos C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> que está preferiblemente libre de compuestos aromáticos y, preferiblemente, comprende no más de 2% en peso de hidrocarburos C<sub>15</sub>, al menos aproximadamente 60% en peso de hidrocarburos C<sub>16</sub> y no más de aproximadamente 40% en peso de hidrocarburos C<sub>17</sub>.

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

En otra realización preferida adicional, la sustancia oleosa comprende ésteres de ácidos grasos. Los ésteres de ácidos grasos lineales saturados, en particular ácidos grasos que tienen una longitud de cadena alquílica de más de 11 átomos de carbono, preferiblemente ácidos láurico, mirístico, palmítico, ácido esteárico y oleico, con alcoholes se utilizan de forma particularmente preferible. Los ésteres de ácidos grasos se utilizan solos o preferiblemente combinados con un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.

La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende adicionalmente uno o más emulsionantes de agua en aceite. Un emulsionante es una sustancia que estabiliza una emulsión, con frecuencia un agente tensioactivo. Preferiblemente, el emulsionante de agua en aceite tiene un BLH (balance hidrófilo-lipófilo) en el intervalo de 2 a 9, más preferiblemente de 3 a 8, aún más preferiblemente 3,5 a 7,5, lo más preferiblemente de 4 a 7 y en particular de 4,0 a 6,5 (para la definición del valor BLH, véase W.C. Griffin, Journal of the Society of the Cosmetic Chemist, 1 (1950), 311). Preferiblemente, el contenido del emulsionante de agua en aceite está dentro del intervalo de 0,01 a 25% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, aún más preferiblemente de 0,5 a 5,0% en peso, todavía más preferiblemente de 1,0 a 4,0% en peso, lo más preferiblemente de 1,5 a 3,5% en peso y en particular de 1,8 a 3,0% en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. Preferiblemente, la razón en peso relativa de la sustancia oleosa con respecto al emulsionante de agua en aceite se encuentra dentro del intervalo de 30:1 a 2:1, más preferiblemente de 25:1 a 3:1, lo más preferiblemente de 20:1 a 4:1 y, en particular de 15:1 a 5:1.

Los emulsionantes adecuados de agua en aceite son conocidos por el experto en la técnica. Los tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o no iónicos se pueden utilizar como emulsionante de agua en aceite, siendo preferidos los tensioactivos no iónicos. Los ejemplos de emulsionantes de agua en aceite incluyen productos de reacción alcoxilados de glicidil éteres con alcoholes polihidroxilados; ésteres grasos de mono-, di- y poligliceroles, tales como monooleato, dioleato, monoestearato, diestearato y palmitato estearato; ésteres grasos de sorbitán, tales como monooleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoestearato de sorbitán y triestearato de sorbitán; ésteres grasos de pentaeritritol, tales como monomiristato de pentaeritritilo, monopalmitato de pentaeritritilo o dipalmitato de pentaeritritilo; ésteres grasos de polietilenglicol y sorbitán, tales como los monooleatos; ésteres grasos de polietilenglicol y manitol, tales como monooleatos y trioleatos; ésteres grasos de glucosa, tales como monooleato de glucosa y monoestearato de glucosa; diestearato de trimetilolpropano; productos de reacción de isopropilamida con ácido oleico; ésteres grasos de sorbitán y glicerol; alcanolamidas, ftalato de hexadecil sodio y ftalato de decil sodio. Preferiblemente, el emulsionante de agua en aceite se selecciona del grupo que consiste de ésteres de ácidos grasos de sorbitán y ésteres de ácidos grasos de polioxietilén sorbitán.

En una realización preferida, la dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende adicionalmente un segundo emulsionante. Preferiblemente, el segundo emulsionante tiene un BLH (balance hidrófilo-lipófilo) en el intervalo de 6 a 17, más preferiblemente de 7 a 16, aún más preferiblemente 8 a 15, lo más preferiblemente de 9 a 14 y en particular de 10 a 13. Preferiblemente, el contenido del segundo emulsionante está en el intervalo de 0,005 a 25% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, aún más preferiblemente de 0,05 a 5,0% en peso, todavía más preferiblemente de 0,1 a 2,0% en peso, lo más preferiblemente de 0,3 a 1,5% en peso y en particular de 0,5 a 1,0% en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

Los ejemplos de los segundos emulsionantes incluyen alcoholes etoxilatos, tales como productos etoxilados de alcoholes grasos; ésteres grasos de manitol, tales como monolaurato de manitilo o monopalmitato de manitilo; alquilaminas etoxiladas; y productos etoxilatos de alquilfenoles.

La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende adicionalmente un primer polímero catiónico derivado de una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros no iónicos. La dispersión monomérica de agua en aceite puede contener más, p. ej. dos o tres polímeros catiónicos diferentes. El contenido de los monómeros catiónicos en % en peso con respecto al peso total de todos los monómeros de los que deriva el primer polímero catiónico corresponde a la cationicidad del primer polímero catiónico ( $+_{FCP}$ ). El contenido de monómeros catiónicos (cationicidad) es a lo sumo de 95% en peso, preferiblemente a lo sumo de 90% en peso, más preferiblemente a lo sumo de 85% en peso, aún más preferiblemente a lo sumo de 80% en peso, todavía más preferiblemente a lo sumo de 75% en peso, lo más preferiblemente a lo sumo de 70% en peso y en particular a lo sumo de 70% en peso, basándose en el peso total de los monómeros.

En una realización preferida, el contenido de monómeros catiónicos (cationicidad,  $+_{FCP}$ ) es de  $30 \pm 20\%$  en peso, más preferiblemente de  $30 \pm 15\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $30 \pm 10\%$  en peso y lo más preferiblemente  $30 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total de los monómeros. En otra realización preferida, el contenido de monómeros catiónicos (cationicidad,  $+_{FCP}$ ) es de  $40 \pm 30\%$  en peso, más preferiblemente de  $40 \pm 25\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $40 \pm 20\%$  en peso, todavía más preferiblemente de  $40 \pm 15\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $40 \pm 10\%$  en peso y en particular de  $40 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total de los monómeros. En otra realización adicional preferida, el contenido de monómeros catiónicos (cationicidad,  $+_{FCP}$ ) es de

5  $50 \pm 30\%$  en peso, más preferiblemente de  $50 \pm 25\%$  en peso, aún más preferiblemente  $50 \pm 20\%$  en peso, todavía más preferiblemente de  $50 \pm 15\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $50 \pm 10\%$  en peso y en particular de  $50 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total de los monómeros. En otra realización adicional preferida, el contenido de monómeros catiónicos (cationicidad,  $+_{FCP}$ ) es de  $60 \pm 20\%$  en peso, más preferiblemente de  $60 \pm 15\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $60 \pm 10\%$  en peso y más preferiblemente de  $60 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total de los monómeros.

10 Preferiblemente, el primer polímero catiónico es soluble en agua o hinchable en agua. Preferiblemente, el contenido del primer polímero catiónico ( $C_{FCP}$ ) está dentro del intervalo de 0,01 a 15% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 12% en peso, aún más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, todavía más preferiblemente de 1,0 a 9,0% en peso, lo más preferiblemente de 3,0 a 8,0% en peso y en particular de 4,5 a 6,5% en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

15 En una realización preferida, el contenido del primer polímero catiónico ( $C_{FCP}$ ) es de  $8 \pm 6\%$  en peso, más preferiblemente de  $8 \pm 5\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $8 \pm 4\%$  en peso, todavía más preferiblemente de  $8 \pm 3\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $8 \pm 2\%$  en peso, y en particular de  $8 \pm 1\%$  en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. En otra realización preferida, el contenido del primer polímero catiónico ( $C_{FCP}$ ) es de  $7 \pm 6\%$  en peso, más preferiblemente de  $7 \pm 5\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $7 \pm 4\%$  en peso, todavía más preferiblemente de  $7 \pm 3\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $7 \pm 2\%$  en peso, y, en particular de  $7 \pm 1\%$  en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. En otra realización adicional preferida, el contenido del primer polímero catiónico ( $C_{FCP}$ ) es de  $6 \pm 5\%$  en peso, más preferiblemente de  $6 \pm 4\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $6 \pm 3\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $6 \pm 2\%$  en peso y, en particular de  $6 \pm 1\%$  en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. En otra realización adicional preferida, el contenido del primer polímero catiónico ( $C_{FCP}$ ) es de  $5 \pm 4\%$  en peso, más preferiblemente de  $5 \pm 3\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $5 \pm 2\%$  en peso, y en particular de  $5 \pm 1\%$  en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica en aceite.

30 Preferiblemente, el primer polímero catiónico exhibe un grado de polimerización de al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%, aún más preferiblemente al menos 98%, aún más preferiblemente al menos 99%, lo más preferiblemente al menos 99,5% y en particular al menos 99,9%.

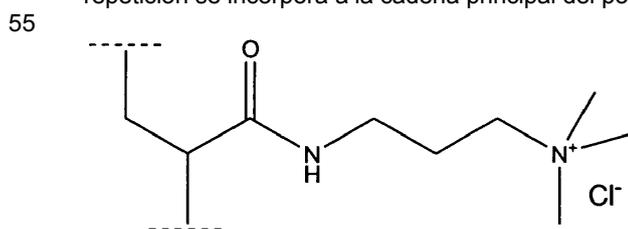
35 Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal  $M_w$  del primer polímero catiónico está dentro del intervalo de 50.000 a 1.500.000  $g\ mol^{-1}$ , más preferiblemente de 75.000 a 1.250.000  $g\ mol^{-1}$ , aún más preferiblemente de 100.000 a 1.000.000  $g\ mol^{-1}$ , todavía más preferiblemente de 120.000 a 750.000  $g\ mol^{-1}$ , lo 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 primer polímero catiónico está dentro del intervalo de 75.000 a 350.000  $g\ mol^{-1}$ .

40 Preferiblemente, la dispersidad de peso molecular  $M_w/M_n$  del primer polímero catiónico está dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferiblemente de 1,5 a 3,5 y en particular 1,8 a 3,2.

45 Preferiblemente, el primer polímero catiónico tiene una viscosidad del producto (husillo I/10 rpm, 20°C, viscosímetro DV-2 RVT) dentro del intervalo de 100 a 850 mPas, más preferiblemente de 150 a 800 mPas, aún más preferiblemente de 200 a 750 mPas, todavía más preferiblemente de 250 a 700 mPas, lo más preferiblemente de 300 a 650 mPas y en particular de 350 a 600 mPas.

El primer polímero catiónico es un copolímero derivado de al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico, preferiblemente mediante polimerización por radicales.

50 En este sentido, "derivado de" significa que la cadena principal del polímero del primer polímero catiónico comprende unidades de repetición, es decir, las unidades de repetición se incorporan a la cadena principal del polímero del primer polímero catiónico, cuyas unidades de repetición se forman a partir de los monómeros correspondientes en el curso de la reacción de polimerización. Por ejemplo, cuando el primer polímero catiónico deriva de dimetilaminopropil acrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat.), la siguiente unidad de repetición se incorpora a la cadena principal del polímero:



Preferiblemente, el primer polímero catiónico deriva de uno o más monómeros catiónicos, más preferiblemente de un

solo monómero catiónico.

En una realización preferida, el primer polímero catiónico deriva de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados polimerizables por radicales. Preferiblemente, el primer polímero catiónico deriva de uno o más, monómeros catiónicos polimerizables por radicales seleccionados del grupo que consiste en haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alc)acrililoil-oxialquil trialquilo. Preferiblemente, los monómeros catiónicos mencionados anteriormente comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono y en particular de 8 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente, el primer polímero catiónico deriva (se sintetiza/polimeriza) a partir de

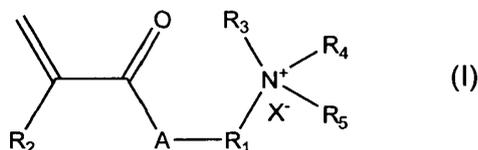
- 30 a 95% en peso de haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alc)acrililoiloxialquil trialquil amonio, haluros de alqueniil trialquil amonio, y/o haluros de dialqueniil dialquil amonio, y
- 5 a 70% en peso de monómeros no iónicos, preferiblemente (alc)acrilamida.

En una realización preferida, el primer polímero catiónico deriva del monómero catiónico haluro de dialqueniil dialquil amonio, preferiblemente haluro de dialil dimetil amonio (DADMAC).

En otra realización preferida, el primer polímero catiónico deriva de vinilformamida o vinilamina o un derivado del mismo, tal como vinilamina cuaternizada con grupos metilo (por ejemplo,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ ).

En otra realización adicional preferida, el primer polímero catiónico deriva de derivados de ácido (alc)acrílico. En este sentido, el término "(alc)acrílico" se refiere a acrílico y alcacrílico, p. ej., abarca acrílico y metacrílico. En una realización preferida, "(alc)acrílico" es "(met)acrílico". El término "derivado" se refiere a productos de reacción de ácido (alc)acrílico con otros compuestos que son capaces de reaccionar con ácido (alc)acrílico en condiciones de reacción adecuadas, posiblemente después de la activación, tales como alcoholes de alquilo, alquiltioles y alquilaminas. Dichos compuestos que son capaces de reaccionar con ácido (alc)acrílico pueden soportar otros grupos funcionales que como tales no son capaces de reaccionar con ácido (alc)acrílico en las condiciones de reacción dadas, tales como radicales arilo, radicales heteroarilo, residuos de halógeno, residuos de hidroxilo, residuos de carboxilo, residuos de amina terciaria, residuos de amonio cuaternizados, y similares. Los monómeros catiónicos polimerizables por radicales preferidos son ésteres de ácido (alc)acrílico catiónicos polimerizables por radicales, tioésteres de ácido (alc)acrílico y amidas de ácido (alc)acrílico.

Los monómeros catiónicos preferidos son derivados del ácido (alc)acrílico de acuerdo a la fórmula general (I)



en donde

R<sub>1</sub> es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, preferiblemente etilo, propilo, butilo o pentilo;

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente metilo, etilo o propilo; arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente fenilo; o arilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente bencilo;

A es O, NH o NR<sub>6</sub> siendo R<sub>6</sub> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente NH; y

X es halógeno, pseudohalógeno, alquilcarboxilato o alquilsulfato, preferiblemente cloro.

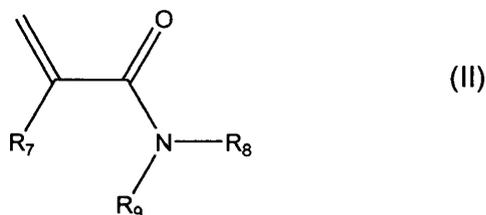
Preferiblemente, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son idénticos. En una realización preferida, A es O ó NH, R<sub>1</sub> es etileno o propileno, R<sub>2</sub> es hidrógeno o metilo, y R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son metilo. El monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (I) puede ser un éster (A = O), tal como (met)acrilato de dimetilamino-etilo cuaternizado con cloruro de metilo (ADAME cuat.). Preferiblemente, sin embargo, el monómero de acuerdo con la fórmula general (I) es una amida (A = NH), particularmente dimetilaminopropil acrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat.).

Preferiblemente, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo o dialquilaminoalquil (met)acrilamidas protonados o cuaternizados con 1 a 3 átomos de C en los grupos alquilo o alquileo se emplean como monómeros catiónicos de acuerdo con la fórmula general (I), más preferiblemente la sal de amonio cuaternizada con cloruro de metilo de (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminometilo, dimetilaminoetil (met)acrilamida y/o dimetilaminopropil (met)acrilamida. Son particularmente preferidos acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminopropilacrilamida.

Los monómeros alcalinos pueden ser utilizados en una forma neutralizada con ácidos minerales o ácidos orgánicos o en una forma cuaternizada, siendo efectuada tal cuaternización preferiblemente utilizando sulfato de dimetilo,

sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. En una realización preferida, se utilizan monómeros cuaternizados con cloruro de metilo o cloruro de bencilo.

5 El primer polímero catiónico es un copolímero (o terpolímero). Éste deriva de al menos un monómero catiónico combinado con al menos un monómero no iónico. Los monómeros no iónicos adecuados incluyen compuestos de fórmula general (II)



10 en donde

R<sub>7</sub>

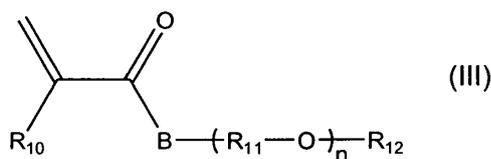
significa hidrógeno o metilo, y

R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>

mutuamente significan independientemente hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo con 1 a 5 átomos de C.

15 Los ejemplos de monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (II) incluyen (met)acrilamida, N-metil (met)acrilamida, N-isopropil (met)acrilamida o (met)acrilamidas N,N-sustituidas tales como N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida, N,N-diisopropilacrilamida o N-hidroxietil(met)acrilamida.

20 Otros monómeros no iónicos adecuados incluyen compuestos anfífilos de fórmula general (III)



25 en donde

R<sub>10</sub>

significa hidrógeno o metilo,

R<sub>11</sub>

significa alquilenos con 2 a 6 átomos de carbono,

30 R<sub>12</sub>

significa hidrógeno, alquilo, arilo o aralquilo con 8 a 32 átomos de carbono,

B

significa O ó NR<sub>13</sub>, significando R<sub>13</sub> alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

n

significa un número entero de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 20.

40 Los ejemplos de compuestos anfífilos de fórmula general (III) incluyen productos de reacción de ácido (met)acrílico y polietilenglicoles (de 10 a 50 unidades de óxido de etileno), que están eterificados con un alcohol graso, o los productos de reacción correspondientes con (met)acrilamida.

Los monómeros no iónicos adicionales adecuados incluyen estireno, acetato de vinilo, vinilformamida y los derivados de los mismos.

45 La dispersión monomérica de agua en aceite puede contener componentes dispersantes solubles en agua adicionales combinados con el primer polímero catiónico. Bajo estas circunstancias, la razón en peso del primer polímero catiónico con respecto a dichos componentes dispersantes solubles en agua adicionales está preferiblemente dentro del 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 como componentes dispersantes solubles en agua adicionales derivados de celulosa, poli(acetatos de vinilo), almidón, derivados de almidón, dextranos, poli-vinilpirrolidonas, polivinilpirridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimididas, polivinil-2-metilsuccinimididas, polivinil-1,3-oxazolidin-2-onas, polivinil-2-metilimidazolininas y/o los respectivos copolímeros de los mismos con compuestos de ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido (met)acrílico, sales de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilamida.

La dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende adicionalmente uno o más monómeros catiónicos polimerizables por radicales. Preferiblemente, los monómeros polimerizables por radicales catiónicos son derivados de ácido (alc)acrílico.

Preferiblemente, el monómero catiónico polimerizable por radicales es soluble en agua. Preferiblemente, el contenido del monómero catiónico polimerizable por radicales está dentro del intervalo de 0,1 a 30% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 25% en peso, aún más preferiblemente de 1,0 y 20% en peso, todavía más preferiblemente de 2,5 a 17,5% en peso, lo más preferiblemente de 5,0 a 15% en peso y en particular 7,0 a 9,0% en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

El monómero catiónico polimerizable por radicales puede ser cualquier monómero catiónico que se ha descrito anteriormente en relación con los monómeros catiónicos a partir del cual deriva el primer polímero catiónico. Por ejemplo, los monómeros catiónicos polimerizables por radicales adecuados incluyen vinilformamida o vinilamina o uno de sus derivados, tal como vinilamina cuaternizada con grupos metilo (por ejemplo,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ ).

En una realización preferida, el monómero catiónico polimerizable por radicales se selecciona del grupo que consiste en haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio y haluros de (alc)acriloil-oxialquil trialquil amonio. Preferiblemente, los monómeros catiónicos mencionados anteriormente comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono y en particular de 8 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente, el monómero catiónico polimerizable por radicales es un monómero de acuerdo con la fórmula general (I) como se ha definido más arriba. El monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) puede ser una amida ( $\text{A} = \text{NH}$ ), p. ej., dimetilaminopropil acrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat.). Preferiblemente, sin embargo, el monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) es un éster ( $\text{A} = \text{O}$ ), en particular de dimetilaminoetilo, (met) acrilato cuaternizado con cloruro de metilo (ADAME cuat.).

Cuando el primer polímero catiónico deriva también de un derivado de ácido (alc)acrílico, dicho derivado de ácido (alc)acrílico puede ser diferente de o idéntico al monómero catiónico polimerizable por radicales contenido en la dispersión monomérica de agua en aceite. Preferiblemente, ambos monómeros difieren entre sí de modo que las unidades de repetición del segundo polímero catiónico difieren de las unidades de repetición del primer polímero catiónico. Por lo tanto, el primer polímero catiónico y el segundo polímero catiónico preferiblemente difieren entre sí, implicando posiblemente dicha diferencia variables físicas tales como diferente peso molecular y/o estructura química, así como diferente composición monomérica y/o razón monomérica.

Preferiblemente, la dispersión monomérica de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende adicionalmente uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales. Con arreglo a estas disposiciones, el segundo polímero catiónico producido en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención no es un homopolímero, sino un copolímero o, p. ej., un terpolímero. Preferiblemente, el co-monómero etilénicamente insaturado es soluble en agua, preferiblemente no iónico. Preferiblemente, el contenido de los uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados está dentro del intervalo de 1,0 a 90% en peso, más preferiblemente de 2,5 a 75% en peso, aún más preferiblemente de 5 a 60% en peso, todavía más preferiblemente de 10 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 40% en peso y en particular de 25 a 35% en peso, basándose en el peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite.

Los co-monómeros etilénicamente insaturados adecuados incluyen compuestos de fórmula general (II) y compuestos anfífilos de fórmula general (III), como se ha definido más arriba. Preferiblemente, los uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados comprenden (alc)acrilamida, más preferiblemente acrilamida.

En una realización preferida, cuando la dispersión monomérica de agua en aceite contiene uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, el contenido del monómero catiónico polimerizable por radicales se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 50% en moles, más preferiblemente de 1,0 a 40% en moles, aún más preferiblemente de 2,0 a 30% en moles, todavía más preferiblemente de 3,0 a 20% en moles, lo más preferiblemente de 5,0 a 15% en moles y en particular de 8,0 a 12% en moles, basándose en la cantidad total del monómero catiónico polimerizable por radicales y los co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales.

En una realización preferida, la dispersión monomérica de agua en aceite contiene un monómero catiónico polimerizable por radicales catiónicos y uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados no iónicos. Preferiblemente, el contenido del monómero catiónico polimerizable por radicales catiónicos (correspondiente a la cationicidad del segundo polímero catiónico resultante,  $+_{\text{SCP}}$ ) está dentro del intervalo de 0,1 a 75% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 65% en peso, aún más preferiblemente de 2,0 a 55% en peso, todavía más preferiblemente de 5,0 a 45% en peso, lo más preferiblemente de 10 a 40% en peso y en particular de 15 a 35% en peso, basándose

en la cantidad total del monómero catiónico polimerizable por radicales catiónicos y los co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales no iónicos, es decir, preferiblemente basándose en el peso total del segundo polímero catiónico resultante.

- 5 En una realización preferida, la cationicidad del segundo polímero catiónico en % en peso (+SCP) es de  $40 \pm 30\%$  en peso, más preferiblemente de  $40 \pm 25\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $40 \pm 20\%$  en peso, todavía más preferiblemente de  $40 \pm 15\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $40 \pm 10\%$  en peso, y en particular  $40 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total del segundo polímero catiónico. En otra realización preferida, la cationicidad del
- 10 segundo polímero catiónico en % en peso (+SCP) es de  $50 \pm 30\%$  en peso, más preferiblemente de  $50 \pm 25\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $50 \pm 20\%$  en peso, todavía más preferiblemente de  $50 \pm 15\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $50 \pm 10\%$  en peso, y en particular de  $50 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total del segundo polímero catiónico. En otra realización adicional preferida, la cationicidad del segundo polímero catiónico en % en peso (+SCP) es de  $60 \pm 30\%$  en peso, más preferiblemente de  $60 \pm 25\%$  en peso, aún más preferiblemente de  $60 \pm 20\%$  en peso, todavía más preferiblemente de  $60 \pm 15\%$  en peso, lo más preferiblemente de  $60 \pm 10\%$  en peso, y en
- 15 particular de  $60 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total del segundo polímero catiónico.

Preferiblemente, las razones de reactividad de radicales del monómero catiónico polimerizable por radicales  $r_1$  y del co-monómero etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales  $r_2$  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, lo más preferiblemente de 0,1 a 10 y

20 en particular de 0,2 a 5. En este contexto,  $r_1$  se define como el cociente de dos constantes de propagación que implican un radical del monómero catiónico polimerizable por radicales: La razón siempre compara la constante de propagación para el monómero del mismo tipo que se añade al radical ( $k_{11}$ ) con respecto a la constante de propagación para la adición del co-monómero ( $k_{12}$ ), es decir,  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ . Por analogía,  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ . Para más detalles se puede hacer referencia, por ejemplo, a Paul C. Hiemenz, Polymer Chemistry, Marcel Dekker Nueva York, 1984, Capítulo 7.2.

25

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

- la sustancia oleosa es un hidrocarburo alifático que contiene de 6 a 30 átomos de carbono;
  - el primer polímero catiónico deriva de uno o más monómeros que comprenden un haluro de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio;
  - el monómero catiónico polimerizable por radicales es un haluro de (alc)acrilolioxialquil trialquil amonio; y/o
  - los co-monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, comprenden una (alc)acrilamida.
- 30
- 35

En la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara una dispersión monomérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de agua en aceite, un primer polímero catiónico, un monómero catiónico polimerizable por radicales, y opcionalmente, uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales.

40

La preparación de dispersiones monoméricas de agua en aceite es conocida por los expertos en la técnica. Los componentes se pueden añadir simultáneamente o consecutivamente. Preferiblemente, la fase acuosa y la fase oleosa se preparan por separado una de la otra y después, se combinan con el fin de producir la dispersión monomérica de agua en aceite.

45

Los componentes se pueden añadir por medios convencionales, por ejemplo, vertiendo o añadiendo gota a gota líquidos, dosificando polvos, y similares.

Preferiblemente, la fase acuosa comprende una solución homogénea de agua, el primer polímero catiónico, el monómero catiónico polimerizable por radicales, y los co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, si los hubiera. Antes de combinar la fase acuosa y la fase oleosa, se pueden añadir componentes adicionales a la fase acuosa, tales como agentes quelantes, tampones (ácidos y/o bases), agentes de ramificación, entrecruzadores, agentes de transferencia de cadena, y similares.

50

Los agentes de ramificación, los agentes de entrecruzamiento y los agentes de transferencia de cadena adecuados son conocidos por el experto en la técnica. Preferiblemente, sin embargo, no se añaden agentes de ramificación, entrecruzadores o agentes de transferencia de cadena.

55

Preferiblemente, el pH de la fase acuosa se ajusta a un valor dentro del intervalo de 1,0 a 5,0, más preferiblemente de 1,5 a 4,5, aún más preferiblemente de 2,0 a 4,0, y lo más preferiblemente de 2,5 a 3,5. El valor de pH se puede ajustar por medio de ácidos y bases adecuados, respectivamente. Los ácidos preferidos son ácidos orgánicos y ácidos minerales, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

60

Preferiblemente, la fase oleosa comprende una solución homogénea de la sustancia oleosa y el emulsionante de

agua en aceite. Antes de la combinación de la fase acuosa y la fase oleosa, se pueden añadir componentes adicionales a la fase oleosa, tal como más tensioactivos aniónicos, cationinc, zwitteriónicos o no iónicos o emulsionantes poliméricos, y similares.

- 5 Preferiblemente, la fase acuosa se añade a la fase oleosa bajo agitación vigorosa que puede efectuarse, p. ej., mediante un mezclador de alta velocidad, homogeneizador, y similares.

En principio, no es necesario que toda la cantidad de cada componente este presente inicialmente cuando la dispersión monomérica de agua en aceite se prepara en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención. Alternativamente, se puede efectuar la dispersión completa o parcial de los monómeros o la solución de monómeros en el primer polímero catiónico al comienzo de la polimerización, el resto de los monómeros o la solución de monómeros que se añade en forma de porciones medidas o como una alimentación continua distribuida a lo largo de todo el curso de la polimerización. Por ejemplo, solo una cierta porción de un componente concreto, p. ej., solo el 70% en peso del monómero catiónico polimerizable por radicales, se puede emplear inicialmente en la etapa (a), y después de eso, posiblemente, en el curso de la etapa (b), se emplea el resto de dicho componente concreto, por ejemplo, 30% peso residual del monómero catiónico polimerizable por radicales.

Después de que la dispersión monomérica de agua en aceite se ha preparado en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa (b) el monómero catiónico polimerizable por radicales y los opcionalmente presentes uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales se polimerizan por radicales produciendo de este modo el segundo polímero catiónico.

La etapa (b) se lleva a cabo preferiblemente como una polimerización en emulsión inversa, p. ej., en una emulsión de agua en aceite. En este procedimiento de polimerización en emulsión inversa, la emulsión polimérica resultante inversa contiene una fase acuosa dispersa que contiene el segundo polímero catiónico, y una fase oleosa continua formada de la sustancia oleosa inerte.

El experto en la técnica sabe cómo polimerizar por radicales una dispersión monomérica de agua en aceite. Típicamente, la reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de uno o más iniciadores de polimerización convencionales.

Los radicales se pueden formar, p. ej., después de la homólisis inducida térmicamente o inducida fotoquímicamente de enlaces sencillos o reacciones redox.

Los ejemplos de los iniciadores solubles en agua adecuados incluyen, por ejemplo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico), o sistemas redox tales como persulfato de amonio/sulfato férrico. Los iniciadores solubles en 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'-azobis-(4-metoxi--2,4-dimetilvaleronitrilo). Los iniciadores se pueden utilizar ya sea individualmente o combinados y en general en una cantidad de aproximadamente 0,005 a 0,5% en peso del peso total de la dispersión monomérica de agua en aceite. El experto en la técnica conoce principalmente cómo modificar la cantidad y tipo del iniciador con el fin de modificar las propiedades del producto polimérico resultante, por ejemplo, su peso molecular medio.

Preferiblemente, los compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(2-aminopropano) o preferiblemente persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, opcionalmente combinados con un agente reductor, p. ej., una amina o sulfito de sodio, se utilizan como iniciadores de radicales. La cantidad de iniciador, con respecto a los 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, repartiendo posteriormente la cantidad residual durante todo el curso de la polimerización. En una realización preferida, la polimerización se inicia por medio de un iniciador azoico y, después de alcanzar la temperatura máxima, continúa con un sistema iniciador redox para reducir el contenido de monómeros residuales.

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

En otra realización ventajosa de la invención, tanto el monómero como el primer polímero catiónico se reparten en el reactor de polimerización durante la polimerización. En general, se introduce inicialmente una porción, p. ej., 10 a 20% de los monómeros y el primer polímero catiónico. Después de la iniciación de la polimerización, se efectúa el reparto anteriormente mencionado, opcionalmente acompañado de un reparto adicional del iniciador de la polimerización.

Además, también es posible eliminar aceite y/o agua durante y/o después de la polimerización y, opcionalmente,

añadir polímero adicional. Puesto que la evaporación consume bastante de energía, sin embargo, el contenido de agua y la sustancia oleosa en la dispersión monomérica de agua en aceite se optimiza preferiblemente de modo que solo cantidades mínimas, si las hubiera, se evaporan después de la polimerización.

5 La temperatura de polimerización generalmente es de 0 a 120°C, preferiblemente de 30 a 90°C, más preferiblemente de 50 a 70°C. La temperatura de polimerización se puede seleccionar basándose en la cinética de descomposición del iniciador utilizado. 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, p. ej. bajo una atmósfera de nitrógeno. La conversión de la polimerización o el final de la polimerización pueden ser fácilmente detectados  
10 determinando el contenido de monómeros residuales. Los métodos para este fin son familiares para los expertos en la técnica.

La polimerización se puede llevar a cabo adiabáticamente o isotérmicamente.

15 Los tiempos de polimerización son los mismos que los utilizados convencionalmente en la técnica, generalmente de 0,5 a 3 horas y preferiblemente de 1 a 2,5 horas, aunque se podría utilizar tan poco como media hora. Sin embargo, el intento de polimerización más rápida en un periodo más corto de tiempo crea problemas con la eliminación de calor. En este sentido se prefiere en gran medida que el medio de polimerización se remueva bien o se agite de otra manera durante la polimerización.

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

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

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

35 Los destructores de monómeros residuales en el sentido de la invención son sustancias que modifican los monómeros polimerizables por medio de una reacción química de tal manera que ya no son polimerizables, de tal manera que en el sentido de la invención no hay monómeros más largos. Las sustancias que reaccionan con el doble enlace presente en los monómeros y/o sustancias que pueden iniciar una polimerización más intensiva se pueden utilizar para este propósito. En cuanto a los 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 neutras de ácidos derivados del azufre que tienen un número de oxidación menor que VI, preferiblemente ditionito de sodio, tiosulfato de sodio, sulfito 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,  
40 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 formamidinsulfínico, dióxido de azufre, soluciones acuosa y orgánicas de dióxido de azufre, sulfato de hidroxilamonio, o tiourea.

45 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en aceite tiene un contenido residual de monómero catiónico polimerizable por radicales de a lo sumo 5.000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más preferiblemente a lo sumo 1.000 ppm, todavía más preferiblemente a lo sumo 800 ppm, lo más preferiblemente a lo sumo 600 ppm y en particular a lo sumo 400 ppm. En una realización preferida, la dispersión polimérica de agua en aceite tiene un contenido residual de monómero catiónico polimerizable por radicales de a lo sumo 200 ppm, más preferiblemente a lo sumo 100 ppm, aún más preferiblemente a lo sumo 75 ppm, todavía más preferiblemente a lo sumo 50 ppm, lo más preferiblemente a lo sumo 30 ppm y en particular a lo sumo 20 ppm.

50 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en aceite tiene un contenido residual de co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales de a lo sumo 5.000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más preferiblemente a lo sumo 1.000 ppm, todavía más preferiblemente a lo sumo 800 ppm, lo más preferiblemente a lo sumo 600 ppm y en particular a lo sumo 400 ppm.

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

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

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

(a) preparar una dispersión monomérica de agua en aceite que contiene

- agua,
- una sustancia oleosa,
- un emulsionante de agua en aceite,
- un primer polímero catiónico que tiene un peso molecular medio ponderal  $M_w$  de 75.000 a 350.000 g/mol y que se sintetiza a partir de
  - 30 a 95% de peso de haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alc)acriloiloxialquil trialquil amonio, y
  - 5 a 70% en peso de co-monómeros etilénicamente insaturados no iónicos, preferiblemente acrilamida,

○ una mezcla de monómeros de

- 1 a 99% en peso, preferiblemente de 1 a 60% en peso de haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alc)acriloiloxialquil trialquil amonio, haluros de alqueni trialquil amonio y/o haluros de dialqueni trialquil amonio, y
- 1 a 99% en peso, preferiblemente 40 al 99% en peso de co-monómeros etilénicamente insaturados no iónicos, preferiblemente acrilamida;

basándose en el peso total de los monómeros, y

(b) añadir un iniciador de radicales, realizando de esta manera una polimerización por radicales de la mezcla monomérica.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una dispersión polimérica de agua en aceite que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante, un primer polímero catiónico, y un segundo polímero catiónico, siendo obtenible la dispersión mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención se caracterizan por un contenido relativamente bajo de primer polímero catiónico que tiene una cationicidad relativamente baja. Por lo tanto, la contribución del primer polímero catiónico a la cationicidad de la dispersión polimérica de agua en aceite total es comparativamente baja.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención son excelentes floculantes. Por ejemplo, muestran un mejor funcionamiento de retención de ceniza, así como tiempos de retención más cortos en la fabricación de papel en comparación con las composiciones convencionales.

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

Preferiblemente, las realizaciones preferidas concernientes a la sustancia oleosa, el agua, el primer polímero catiónico, el emulsionante de agua en aceite y/o los otros componentes de la dispersión monomérica de agua en aceite (contenido, proporción relativa, naturaleza química, etc.) también se aplican a la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención.

En una realización particularmente preferida, la cationicidad del primer polímero catiónico  $+_{FCP}$  (contenido de monómero o monómeros catiónicos en % en peso basándose en el peso total del primer polímero catiónico), el contenido del primer polímero catiónico  $C_{FCP}$  (en % en peso basándose en el peso total de la dispersión polimérica), la cationicidad del segundo polímero catiónico  $+_{SCP}$  (contenido de monómero o monómeros catiónicos en % en peso basándose en el peso total del segundo polímero catiónico) y el contenido del segundo polímero catiónico  $C_{SCP}$  (en % en peso basándose en el peso total de la dispersión polimérica) satisface el siguiente requisito:

$$X = \frac{+_{SCP} \cdot C_{SCP}}{+_{FCP} \cdot C_{FCP}}, \text{ donde } 0,5 \leq X \leq 300.$$

Los intervalos preferidos  $R_1$  a  $R_{10}$  para X se resumen en la tabla a continuación:

$A \leq X \leq B$	A	B
R <sub>1</sub>	0,7	270
R <sub>2</sub>	1,0	215
R <sub>3</sub>	1,3	150
R <sub>4</sub>	1,7	100
R <sub>5</sub>	2,0	80
R <sub>6</sub>	2,3	60
R <sub>7</sub>	2,7	50
R <sub>8</sub>	3,0	40
R <sub>9</sub>	3,3	35
R <sub>10</sub>	3,7	30

5 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención son, por regla general, auto-invertibles, es decir, se produce una inversión de fase cuando la emulsión se vierte en agua y los polímeros presentes en la dispersión se disuelven en agua. La inversión de fase puede, sin embargo, ser acelerada por la adición de agentes humectantes (= inversores). Estos agentes humectantes se pueden añadir a la dispersión polimérica de agua en aceite o se pueden añadir al agua en la que se introduce la dispersión.

10 Preferiblemente, el agente humectante tiene un BLH (balance hidrófilo-lipófilo) en el intervalo de 7 a 16, más preferiblemente de 8 a 15, aún más preferiblemente de 9 a 14, lo más preferiblemente de 9,5 a 13,5 y en particular de 10 a 13. Preferiblemente, el contenido del agente humectante está dentro del intervalo de 0,005 a 25% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, aún más preferiblemente de 0,1 a 7,5% en peso, todavía más preferiblemente de 0,5 a 5,0% en peso, lo más preferiblemente de 1,0 a 4,0% en peso y en particular de 1,5 a 3,5% en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

15 Los agentes humectantes preferidos para la inversión de la dispersión polimérica de agua en aceite son alquilfenoles etoxilados que tienen un grado de etoxilación entre 5 y 20 o alcoholes grasos etoxilados de 10 a 22 átomos de carbono, que tienen un grado de etoxilación entre 5 y 20. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite pueden contener hasta 10% en peso, basándose en la dispersión total, del agente humectante que tiene un valor BLH de más de 9, preferiblemente al menos 10. Los ejemplos de los agentes humectantes adecuados que tienen un valor de BLH mayor de 10 son alquilfenoles etoxilados, dialquil ésteres de sulfosuccinatos de sodio en los que el grupo alquilo tiene no menos de 3 átomos de carbono, jabones que derivan de ácidos grasos de 10 a 22 átomos de carbono, y sales de metales alcalinos de alquil- o alqueniilsulfatos de 10 a 26 átomos de carbono. Los alcoholes grasos etoxilados y las aminas etoxiladas son también adecuados. Si los agentes humectantes se utilizan en la propia polimerización, se pueden obtener dispersiones poliméricas de agua en aceite particularmente finamente divididas.

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

25 En una realización preferida, la composición de la dispersión polimérica de agua en aceite corresponde a la composición de la dispersión monomérica de agua en aceite que ha sido sometida a la polimerización por radicales, es decir, los monómeros se han polimerizado pero todos los otros constituyentes inertes están presentes en cantidades iguales. En otra realización menos preferida, el disolvente (agua y/o sustancia oleosa) se evapora parcialmente con posterioridad a la reacción de polimerización.

30 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención tiene un contenido de agua dentro del intervalo de 5,0 a 45% en peso, más preferiblemente de 10 a 40% en peso, aún más preferiblemente de 15 a 35% en peso, todavía más preferiblemente de 20 a 30% en peso, lo más preferiblemente de 22 al 29% en peso y en particular de 24 a 28% en peso.

35 En una realización particularmente preferida, el contenido de agua de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención está cerca del límite en el que la dispersión polimérica de agua en aceite se invierte a una dispersión polimérica de aceite en agua. Preferiblemente, la auto-inversión tiene lugar cuando se añade al menos 100% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso, aún más preferiblemente al menos 50% en

peso, todavía más preferiblemente al menos 30% en peso, lo más preferiblemente al menos 20% en peso y en particular al menos 10% en peso de agua, basándose en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

5 En una realización preferida de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención, el peso molecular medio ponderal  $M_w$  del segundo polímero catiónico es mayor que el peso molecular medio ponderal  $M_w$  del primer polímero catiónico. El experto en la técnica sabe cómo medir e influir en el peso molecular medio ponderal del segundo polímero catiónico, por ejemplo, mediante la modificación de la concentración de iniciador, la adición de agentes de transferencia de cadena, y similares. Preferiblemente, el peso molecular medio 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.

15 Preferiblemente, el segundo polímero catiónico exhibe un grado de polimerización de al menos 90%, más preferiblemente de al menos 95%, aún más preferiblemente de al menos 98%, todavía más preferiblemente de al menos 99%, lo más preferiblemente de al menos 99,5% y en particular de al menos 99,9%.

20 Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del segundo polímero catiónico es de al menos  $1.000.000 \text{ g mol}^{-1}$ , más preferiblemente de al menos  $1.250.000 \text{ g mol}^{-1}$ , aún más preferiblemente de al menos  $1.500.000 \text{ g mol}^{-1}$ , todavía más preferiblemente de al menos  $1.750.000 \text{ g mol}^{-1}$ , lo más preferiblemente de al menos  $2.000.000 \text{ g mol}^{-1}$  y en particular de al menos  $2.500.000 \text{ g mol}^{-1}$ .

25 Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del segundo polímero catiónico es mayor que el peso molecular medio ponderal de un polímero que se obtiene exactamente bajo las mismas condiciones pero en ausencia de cualquier sustancia oleosa (polimerización en solución en contraste con la polimerización en emulsión inversa).

30 Preferiblemente, la dispersidad de peso molecular  $M_w/M_n$  del segundo polímero catiónico 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.

35 Preferiblemente, el contenido del segundo polímero catiónico ( $C_{SCP}$ ) está dentro del intervalo de 1,0 a 90% en peso, más preferiblemente de 5,0 a 80% en peso, aún más preferiblemente de 15 a 65% en peso, todavía más preferiblemente de 25 a 60% en peso, lo más preferiblemente de 30 a 55% en peso y en particular de 35 a 50% en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

40 Preferiblemente, la razón en peso relativa del segundo polímero catiónico con respecto al primer polímero catiónico está dentro del intervalo de 50:1 a 0,1:1, más preferiblemente de 30:1 a 0,5:1, aún más preferiblemente de 20:1 a 1:1, todavía más preferiblemente de 10:1 a 2:1, lo más preferiblemente de 8:1 a 5:1 y, en particular de 7:1 a 6:1.

45 Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal  $M_w$  de la mezcla polimérica presente en la dispersión polimérica de agua en aceite, que comprende el segundo polímero catiónico y el primer polímero catiónico, está en un intervalo por encima de  $1,5 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ , medido según el método GPC.

50 Preferiblemente, el segundo polímero catiónico es soluble en agua o hinchable en agua.

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

- una viscosidad de la solución (de acuerdo con Brookfield) dentro del intervalo de 3.000 a 20.000 mPas, más preferiblemente de 4.000 a 18.000 mPas, aún más preferiblemente de 5.000 a 16.000 mPas, lo más preferiblemente de 6.000 a 14.000 mPas y en particular de 7.000 a 9.000 mPas, en una dispersión acuosa al 1% en peso; y/o
- una viscosidad de sal de al menos 750 mPas, más preferiblemente de al menos 1.000 mPas, aún más preferiblemente de al menos 1.250 mPas, lo más preferiblemente de al menos 1.500 mPas y en particular de al menos 1.750 mPas.

Las realizaciones preferidas A a D de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención se resumen en la tabla a continuación:

componente	A	B	C	D
sustancia oleosa	líquido hidrófobo	hidrocarburo	hidrocarburo alifático	hidrocarburo alifático $C_{10}-C_{22}$
emulsionante de agua en aceite	BLH 2-9	tensioactivo no iónico, BLH 2-9	tensioactivo no iónico, BLH 3-8	éster de ácido graso de sorbitán
primer polímero catiónico derivado	monómero catiónico soluble en agua	monómero de acuerdo con la	haluro de (alc)acrilamidoalquil	DIMAPA cuat.

## ES 2 542 739 T3

componente	A	B	C	D
de		fórmula (I)	trialquil amonio	
segundo polímero catiónico derivado de a) + b):				
a) derivado de ácido (alc)acrílico	monómero catiónico soluble en agua	monómero de acuerdo con la fórmula (I)	Haluro (alc)acrililoiloxialquil trialquil amonio	ADAME cuat.
b) co-monómero etilénicamente insaturado	co-monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico	compuesto de fórmula general (II)	(alc)acrilamida	acrilamida

Las variantes preferidas 1 a 6 de las realizaciones A a D se resumen en la tabla a continuación:

componente [% en peso]	1	2	3	4	5	6
agua	5-45	10-40	15-35	20-30	22-29	24-28
sustancia o sustancias oleosas	0,1-60	1,0-55	2,5-50	5,0-45	10-40	15-35
emulsionante o emulsionantes de agua en aceite, BLH 2-9	0,01-25	0,1-10	0,5-5,0	1,0-4,0	1,0-3,5	1,8-3,0
primer o primeros polímeros catiónicos	0,01-30	0,1-20	0,5-15	1,0-10	3,0-8,0	4,5-6,5
segundo polímero catiónico derivado de						
Derivado o derivados de ácido (alc)acrílico	0,1-30	0,5-25	1,0-20	2,5-17,5	5,0-15	7,5-12,5
co-monómero o co-monómeros etilénicamente insaturados	1,0-90	2,5-75	5-60	10-50	20-40	25-35

5 En la tabla anterior, todos los porcentajes se basan en el peso total de la dispersión polimérica de agua en aceite.

Los componentes preferidos de la dispersión polimérica de agua en aceite y su respectivo contenido resulta de las siguientes combinaciones de realizaciones A a D con las variantes 1 a 6: A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup>, B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>, B<sup>4</sup>, B<sup>5</sup>, B<sup>6</sup>, C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>, C<sup>6</sup>, D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup>, D<sup>5</sup> y D<sup>6</sup>. Por ejemplo, "C<sup>4</sup>" significa una combinación de la realización C con la variante 4, es decir, una dispersión polimérica de agua en aceite que contiene 25-75% en peso de agua, 5,0-45% en peso de al menos un hidrocarburo alifático, 3,0-9,0 en peso de al menos un tensioactivo no iónico que tiene un valor de BLH de 3-8, 6,0-13% en peso de al menos un primer polímero catiónico derivado de haluro de (alc)acrilamidoalquil trialquil amonio, y al menos un segundo polímero catiónico derivado de a) 2,5-17,5% en peso de al menos un haluro de (alc)acrililoiloxialquil trialquil amonio y de b) 10-50% en peso de al menos una (alc)acrilamida, en donde todos los porcentajes se basan en el total peso de la dispersión polimérica de agua en aceite.

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

Preferiblemente, el contenido total de polímero de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención es al menos 20% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, aún más preferiblemente al menos 35% en peso, todavía más preferiblemente al menos 40% en peso, lo más preferiblemente dentro del intervalo de 40% en peso a 65% en peso y en particular de 45% en peso a 50% en peso, basándose en el peso total de las dispersiones poliméricas de agua en aceite.

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

Opcionalmente, las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención pueden contener otros componentes convencionales, por ejemplo 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 con respecto a la dispersión en general, y el ácido y la sal tomados juntos están preferiblemente presentes en cantidades de 5% en peso a lo sumo, preferiblemente 4% en peso a lo sumo, con respecto al peso total de la

dispersión.

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

5 Pueden estar presentes ácidos orgánicos y/o ácidos inorgánicos solubles en agua. Más específicamente, los ácidos orgánicos solubles en agua adecuados son ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, preferiblemente ácidos mono-, di-, policarboxílicos y/o ácidos hidroxí-carboxílicos alifáticos o aromáticos, 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  
10 y/o ácido benzoico. Los ácidos inorgánicos adecuados son los ácidos minerales solubles en agua, preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Muy particularmente preferidos son el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido benzoico, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y/o el ácido fosfórico.

15 Las sales metálicas de amonio, de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, preferiblemente amonio, sodio, potasio, calcio y/o sales de magnesio, pueden utilizarse como sales solubles en agua. Tales sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, preferiblemente de un ácido carboxílico orgánico, ácido sulfónico, ácido fosfónico, o de un ácido mineral. Las sales solubles en agua son preferiblemente sales de un ácido mono-, di-, policarboxílico, de un ácido hidroxicarboxílico alifático o aromático, preferiblemente de ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico  
20 o ácido benzoico, o ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. Muy particularmente de manera preferible, se utilizan cloruro de sodio, sulfato de amonio y/o sulfato de sodio como sales solubles en agua. Preferiblemente, sin embargo, no se añade sal adicional.

25 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.

Además, las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención pueden contener alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o productos de reacción de los mismos con cantidades de iones de aminas grasas de hasta 30% en peso, preferiblemente hasta 15% en peso, y más preferiblemente hasta 10% en peso, con respecto al primer polímero catiónico. Más específicamente adecuados en este contexto son los polialquilenglicoles, preferiblemente polietilén glicoles, polipropilén glicoles, copolímeros en 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 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> en los residuos de alquilo o alquilenos.  
30  
35

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.

40 Preferiblemente, las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención muestran un efecto de retención de acuerdo con el método de ensayo convencional de la Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI), a saber método T261pm-79 (es decir, método con Jarra Britt), de al menos 35% o al menos 37,5%, más preferiblemente al menos 40% o al menos 42,5%, aún más preferiblemente al menos 45% o al menos 47,5%, todavía más preferiblemente al menos 50% o al menos 52,5%, lo más preferiblemente al menos 55% o al menos 57,5% y en particular al menos 60% o al menos 62,5%. En una realización preferida, las condiciones de ensayo se modifican como en el Ejemplo de Aplicación A-3.  
45

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

- 50 • se pueden obtener segundos polímeros catiónicos que tienen un peso molecular más alto dando como resultado, entre otros, la mejora de las propiedades reológicas de las dispersiones poliméricas de agua en aceite;
- la razón molar de monómeros iónicos con respecto a monómeros no iónicos en el primer polímero catiónico y/o en el segundo polímero catiónico se puede variar dentro de amplios límites sin deteriorar significativamente las propiedades esenciales de las dispersiones poliméricas de agua en aceite;
- 55 • la química del primer polímero catiónico es sustancialmente independiente de la química del segundo polímero catiónico; y
- se pueden incorporar agentes de ramificación, agentes de entrecruzamiento y otros auxiliares de polimerización sin complicar el procedimiento de polimerización.

60 Las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención son útiles como aditivos en procedimientos de separación sólido/líquido, p. ej., retención en papel o deshidratación de lodos en plantas de aguas residuales. Muestran un mejor funcionamiento de las aplicaciones, especialmente en cuanto a la retención de cenizas en la retención de papel y deshidratación. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite obtenibles de

acuerdo con la invención tienen la ventaja inesperada de ser excelentes agentes auxiliares en la fabricación de papel, particularmente útiles como agentes de retención y deshidratación en la fabricación de papel.

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

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

15 Preferiblemente, el procedimiento para la fabricación de papel comprende formar una suspensión celulósica, flocular la suspensión, opcionalmente aplicar cizallamiento mecánico de la suspensión y opcionalmente reflocular la suspensión, drenar la suspensión sobre un tamiz para formar una hoja y después secar la hoja, en donde la suspensión es floculada y/o refloculada mediante la introducción de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención proporcionan un rendimiento mejorado en términos de mejora de la retención y sin embargo todavía mantienen un buen drenaje y funcionamiento de formación. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite floculan las fibras celulósicas y otros componentes de la provisión de partida de papel celulósico de manera más eficiente induciendo por lo tanto mejoras en la retención.

25 En el procedimiento para la fabricación de papel de acuerdo con la invención, la dispersión polimérica de agua en aceite se puede añadir a la fabricación de papel como único agente de tratamiento en el procedimiento de fabricación de papel, aunque preferiblemente la dispersión polimérica de agua en aceite se puede añadir como parte de un sistema floculante multicomponente en el cual la suspensión celulósica flocula y después reflocula.

30 En un aspecto de la invención, la suspensión celulósica flocula por medio de la dispersión polimérica de agua en aceite (agente floculante) y, a continuación la suspensión celulósica reflocula por medio de una adición ulterior de la dispersión polimérica de agua en aceite (agente refloculante) o, alternativamente, por medio de otro material floculante (agente refloculante). Opcionalmente, los flóculos formados se degradan antes de ser refloculados, por ejemplo mediante 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, tal como un tamiz centrífugo o una bomba ventilador, etc.

35 En una forma alternativa de la invención, la suspensión celulósica flocula mediante la introducción de un material floculante (agente floculante) y la suspensión celulósica reflocula mediante la introducción de la dispersión polimérica de agua en aceite (agente refloculante). Opcionalmente, los flóculos se degradan antes de la refloculación.

40 La suspensión celulósica se puede hacer flocular mediante la introducción del agente floculante en la suspensión en cualquier punto de adición adecuado. Éste 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 haber floculado. El agente floculante y el agente refloculante se pueden añadir en estrecha proximidad, por ejemplo sin ninguna etapa de cizallamiento entre las adiciones. Preferiblemente, hay al menos una etapa de cizallamiento (seleccionada entre las fases limpieza, bombeo y mezcla) que separa la adición de agente floculante y el agente de refloculación. Deseablemente, cuando se aplica el agente floculante antes de una etapa de cizallamiento, por ejemplo una bomba ventilador o el tamiz centrífugo, el agente refloculante se puede añadir después de esa etapa de cizallamiento. Esto puede ser inmediatamente después de la etapa de cizallamiento o más habitualmente algo después. Por lo tanto, el agente floculante se puede añadir antes de una bomba ventilador y el agente refloculante se puede añadir después del tamiz centrífugo.

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

50 Deseablemente, la dispersión polimérica de agua en aceite puede añadirse a la provisión de partida a una dosis de 5 a 5000 ppm, más preferiblemente de 50 a 2.500 ppm, más preferiblemente de 200 a 1.000 ppm, basándose en el contenido de sólidos.

55 Cuando se utiliza la dispersión polimérica de agua en aceite en un procedimiento de fabricación de papel como parte de un sistema de floculación multicomponente, ésta se puede añadir como agente floculante y/o agente refloculante.

De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el sistema de floculación multi-componente comprende la dispersión polimérica de agua en aceite y un material floculante diferente. Este material floculante puede ser cualquiera del grupo que consiste en polímeros solubles en agua, microperlas poliméricas insolubles en agua, polisacáridos sin cocer particulados y materiales inorgánicos. Los materiales floculantes adecuados incluyen materiales inorgánicos tales como materiales silíceos, alumbre, hidrocloreuro de aluminio y poli(cloruro de aluminio).

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

El material floculante puede ser un material silíceo que está en la forma de una composición microparticulada aniónico. Los materiales silíceos incluyen partículas con una 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 hinchables, por ejemplo éstas pueden ser típicamente un tipo de arcilla de bentonita. Las arcillas preferidas son hinchables en agua e incluyen arcillas que son naturalmente hinchables en agua o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo por intercambio iónico para hacerlas hinchables en agua. Las arcillas hinchables 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. Alternativamente, el material floculante es una sílice coloidal, seleccionada entre polisilicatos y polialuminosilicatos. Esto incluye microgeles de poli(silicato de aluminio) poliparticulados con área de superficie de más de 1.000 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo microgeles de poli(silicato de aluminio) solubles en agua o aluminato-poli(ácido silícico). Además, el material floculante puede ser un ácido silícico coloidal.

El material floculante puede ser también un borosilicato coloidal. El borosilicato coloidal puede prepararse 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 a continuación formando un "talón" (heel) 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 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tiene un pH de 7 a 10,5.

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 podría ser carbonato de calcio molido o, en particular carbonato de calcio precipitado, o se puede preferir utilizar dióxido de titanio como material de carga. Los ejemplos de otros materiales de carga también incluyen cargas poliméricas sintéticas. La provisión de partida para 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.

El material floculante utilizado junto con la dispersión polimérica de agua en aceite, puede ser un polímero soluble en agua aniónico, no iónico, catiónico o anfótero ramificados 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 solución salina de viscosidad Brookfield por encima de aproximadamente 2,0 Mpa · s.

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

Un procedimiento particularmente preferido emplea un sistema de floculación multi-componente que comprende como agente floculante la dispersión polimérica de agua en aceite y además como agente refloculante un material floculante aniónico. El material floculante aniónico incluye materiales silíceos tales como sílices microparticuladas, polisilicatos, microperlas poliméricas aniónicas y polímeros aniónicos solubles en agua, incluyendo polímeros solubles en agua tanto lineales como ramificados. Preferiblemente, el procedimiento para la fabricación de papel de acuerdo con la invención es para la fabricación de papel con un peso por unidad de área de al menos 15 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de al menos 20 g/m<sup>2</sup>, aún más preferiblemente de al menos 25 g/m<sup>2</sup>, todavía más preferiblemente de al menos 30 g/m<sup>2</sup>, lo más preferiblemente de al menos 35 g/m<sup>2</sup> y en particular de al menos 40 g/m<sup>2</sup>.

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

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

- 10 Preferiblemente, el polímero adicional deriva (se sintetiza) a partir de
- 30 a 95% de peso de haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alc)acrilolioxialquil trialquil amonio, haluros de alquencil trialquil amonio y/o haluros de dialquencil dialquil amonio; y de 5 a 70% en peso de co-monómeros no iónicos, preferiblemente acrilamida; o
  - un producto copolimerizado de epíclorhidrina y dialquilamina.

15 Se ha encontrado sorprendentemente que cuando se emplea la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la invención como un agente de floculación en un sistema de floculación dual, un excelente rendimiento de retención y drenaje, respectivamente, se pueden combinar con buena formación. Por lo general, el rendimiento de retención/drenaje y el rendimiento de formación suscitan antagonismo entre sí, pero, sorprendentemente, las propiedades de las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención son ventajosas en ambos aspectos. Las dispersiones poliméricas de agua en aceite muestran una mejora significativa de la retención de cenizas, que es una medida bien establecida para el rendimiento de retención y drenaje.

20 Cuando se comparan las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención con dispersiones poliméricas de agua en aceite convencionales, que no contienen un primer polímero catiónico, los valores de retención de ceniza son sustancialmente mejores.

25 Adicionalmente, cuando se comparan las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención con dispersiones poliméricas de agua en agua convencionales, que no contienen una sustancia oleosa, mejora sustancialmente.

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

### 35 Ejemplos

Ejemplo 1:

Preparación del primer polímero catiónico (peso molecular medio ponderal inferior)

40 Primeramente, se pesaron en un recipiente de 2 litros 343 g de DIMAPA cuat., 215 g de agua y 412 g de acrilamida. Se ajustó con ácido sulfúrico un valor de pH de 7. A continuación, la disolución de monómero se activó con nitrógeno durante 30 min agitando a 200 rpm. Con posterioridad, la solución acuosa se calentó hasta 65°C y se añadieron mercaptoetanol y VA-044 al matraz. Después de alcanzar  $t_{max}$  el producto se agitó durante 12 min más. A 45 continuación se proporcionó una porción adicional de iniciador al producto para quemar el monómero residual. En este momento el producto se agitó durante 2 h a 95°C. Después de eso el producto acuoso final se enfrió a 30°C.

Preparación del segundo polímero catiónico (peso molecular medio ponderal superior) en presencia del primer polímero catiónico en emulsión inversa

50 En primer lugar, se construyó la fase acuosa. Se cargaron en un vaso de precipitados de 2 L 528 g de acrilamida (50% en peso), 0,7 g de Versenex 80, 238 g de ADAME cuat. (80% en peso), 68 g de agua, 0,3 g de ácido fórmico (20% en peso) y 170 g del primer polímero catiónico. Mientras se agitaba el pH se ajustó a 3 utilizando ácido sulfúrico. A continuación, la fase orgánica se preparó mezclando 33 g de Zephyrym 7053, 14 g de Plex 3059 L, 6 g de 55 Intrasol FA 1218/5, 247 g de aceite de parafina y el iniciador V-65 en un vaso de precipitados de 2 L. La fase acuosa se añadió a la fase orgánica bajo agitación vigorosa. Posteriormente, la emulsión inversa se cargó en un recipiente de reacción de vidrio de 2 L equipado con un agitador de ancla, termómetro y un dispositivo de destilación. En este momento se evacuó la emulsión inversa. La emulsión se calentó hasta una temperatura de reacción de 55°C después de 30 min de separación con aire. La cantidad de producto destilado a presión negativa fue de 120 ml. 60 Después de la destilación se eliminó el vacío. Después de alcanzar la temperatura máxima la emulsión se agitó 15 min adicionales. De nuevo se aplicó vacío y el recipiente se dejó enfriar a 40°C. Con el fin de reducir el contenido de monómero se añadieron bajo agitación a la emulsión inversa 2 g de peroxodisulfato de sodio (25% en peso) y 11 g de bisulfito de sodio (25% en peso). Después de algunos minutos se añadieron 30 g del activador (I Atpol 4792) bajo agitación al producto final.

En las condiciones anteriores, se sintetizaron tres segundos polímeros catiónicos diferentes A, B y C, respectivamente:

producto	acrilamida	ADAME cuat.	primer polímero	viscosidad del producto *	valor de floculación
LA	708 g	125 g	170 g	4000 mPas	4 s
B	528 g	238 g	170 g	2500 mPas	4 s
C	350 g	350 g	170 g	3900 mPas	4 s

\* Medido a través de viscosímetro Brookfield

5 Monómeros:

DIMAPA cuat. - cloruro de acrililoil amidopropil trimetilamonio (= acrilato de dimetilaminopropilo, cuaternizado)  
 ADAME cuat. - cloruro de acrililoil oxietil trimetilamonio

10 Otros ingredientes:

Versenex 80 - quelante  
 Plex 3059 L - Estabilizador de cizalla  
 Intrasol FA 1218/5 - emulsionante  
 15 Zephyrym 7053 - emulsionante  
 Atpol I 4792 - activador  
 VA-044 - iniciador  
 V-65 - iniciador

20 Ejemplo 2:

Se realizó un estudio de laboratorio utilizando valores y agua blanca de una fábrica que produce papel pintado de alta calidad. Las figuras 2 y 3 muestran los resultados de este estudio que demuestra aumento del drenaje y la retención con la tecnología de polímero dual de acuerdo con la invención (producto B de acuerdo con el ejemplo 1) en comparación con un polímero en emulsión convencional con la misma carga y peso molecular.

Ejemplo 3:

La Figura 4 ilustra el beneficio sinérgico de la tecnología de polímero dual de agua en aceite de acuerdo con la invención (producto A de acuerdo con el ejemplo 1) en una prueba de laboratorio sobre papel reciclado convencional con carbonato de calcio molido (GCC) como carga. En este estudio de laboratorio, se dosificó 1 kg/t (2 lb/t) de un floculante en emulsión catiónica de baja carga convencional (barras inferiores) y se registró la retención de cenizas. El experimento se repitió y al floculante se le añadió un suplemento de una dosis de un polímero de bajo peso molecular y se observó la mejora de la retención de cenizas (barras intermedias). En el experimento final, se mantuvieron constantes los componentes y las dosis anteriores, sin embargo, los dos polímeros se aplicaron como un producto dual en el que el polímero de alto peso molecular (segundo polímero catiónico) se sintetizó en presencia del de bajo peso molecular (primer polímero catiónico), y un se observó beneficio sinérgico (barras superiores).

Ejemplo 4:

Un fabricante de papel prensa que producía 286.000 toneladas/año (260.000 t/a) en una máquina Duo-former utilizando DIP:TMP en una proporción de 75:25 empleó el polímero dual (producto B de acuerdo con el ejemplo 1) para reducir la cantidad de coadyuvante de retención utilizado y para lograr una mayor eficiencia de carga, como se muestra en la Figura 5.

Los ejemplos anteriores demuestran que las dispersiones poliméricas de agua en aceite de acuerdo con la invención cumplen los criterios de la excelente retención requerida por los fabricantes de papel. Los productos muestran mejores resultados que los productos convencionales sobre la retención de cenizas y el drenaje. En particular, las emulsiones de agua en aceite (W/O) duales aumentan la retención de cenizas y dar lugar a un menor consumo de productos.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una dispersión polimérica de agua en aceite comprende las etapas de  
 5 (a) preparar una dispersión monomérica de agua en aceite que comprende  
 - agua;  
 - una sustancia oleosa;  
 - un emulsionante de agua en aceite;  
 - un primer polímero catiónico derivado de una mezcla de monómeros que comprende uno o más derivados  
 10 catiónicos de ácido (alc)acrílico, y uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados  
 polimerizables por radicales, en donde el contenido de monómeros catiónicos es a lo sumo de 95% en  
 peso, basándose en el peso total de monómeros;  
 - un monómero catiónico polimerizable por radicales; y  
 - opcionalmente, uno o más co-monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales; y  
 15 (b) polimerizar por radicales el monómero catiónico polimerizable por radicales y los opcionalmente  
 presentes uno o más, co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales produciendo  
 de este modo un segundo polímero catiónico.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer polímero catiónico deriva de una mezcla  
 20 de monómeros que comprende uno o más monómeros catiónicos seleccionados del grupo que consiste en haluros  
 de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio y haluros de (alc)acrilolioxialquil trialquil amonio.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el primer polímero catiónico deriva de una  
 25 mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros no iónicos seleccionados 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, N-hidroxietyl(met)acrilamida, N,N-diisopropilacrilamida, vinilformamida,  
 acetato de vinilo y estireno.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sustancia oleosa es  
 30 un hidrocarburo alifático.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el monómero catiónico  
 polimerizable por radicales es un derivado de ácido (alc)acrílico.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el derivado de ácido (alc)acrílico se selecciona del  
 35 grupo que consiste en haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alc)acrilolioxialquil trialquil amonio.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los uno o más co-  
 monómeros etilénicamente insaturados comprenden (alc)acrilamida.
- 40 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido del  
 monómero catiónico polimerizable por radicales está dentro del intervalo de 0,1 a 50% en moles, basándose en la  
 cantidad total del monómero catiónico polimerizable por radicales y los co-monómeros etilénicamente insaturados,  
 polimerizables por radicales,.
- 45 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde  
 - la sustancia oleosa es un hidrocarburo alifático que contiene de 6 a 30 átomos de carbono; y/o  
 - el primer polímero catiónico deriva de uno o más monómeros que comprenden un haluro de  
 (alc)acrilamidoalquiltrialquil amonio; y/o  
 50 - el monómero catiónico polimerizable por radicales es un haluro de (alc)acrilolioxialquil trialquil amonio; y/o  
 - los co-monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales comprenden acrilamida.
10. Una dispersión de agua en aceite polímero que comprende agua, una sustancia oleosa, un emulsionante de  
 55 agua en aceite, un primer polímero catiónico, y un segundo polímero catiónico, siendo la dispersión obtenible  
 mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. La dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la cationicidad del  
 primer polímero catiónico  $+_{FCP}$  en % en peso, el contenido de primer polímero catiónico  $C_{FCP}$  en % en peso, la  
 cationicidad del segundo polímero catiónico  $+_{SCP}$  en % en peso y el contenido del segundo polímero catiónico  $C_{SCP}$   
 en % en peso satisface los siguientes requisitos:

$$X = \frac{+_{SCP} \cdot C_{SCP}}{+_{FCP} \cdot C_{FCP}},$$

60 donde  $0,5 \leq X \leq 300$ .

12. La dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, que contiene
- 10 a 90% en peso de agua;
  - 0,1 a 60% en peso de al menos una sustancia oleosa;
  - 0,1 a 25% en peso de al menos un emulsionante de agua en aceite;
  - 0,1 a 30% en peso de al menos un primer polímero catiónico; y
  - al menos un segundo polímero catiónico derivado de
  - 0,1 a 30% en peso de al menos un monómero catiónico polimerizable por radicales; y
  - 1,0 a 90% en peso de al menos un co-monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales,
- estando basados todos los porcentajes en el peso total de la dispersión.
13. El uso de la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 como floculante.
14. Un procedimiento para la fabricación de papel, cartón o cartulina, comprendiendo el procedimiento la etapa de añadir la dispersión polimérica de agua en aceite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 a una suspensión celulósica acuosa.

Figura 1

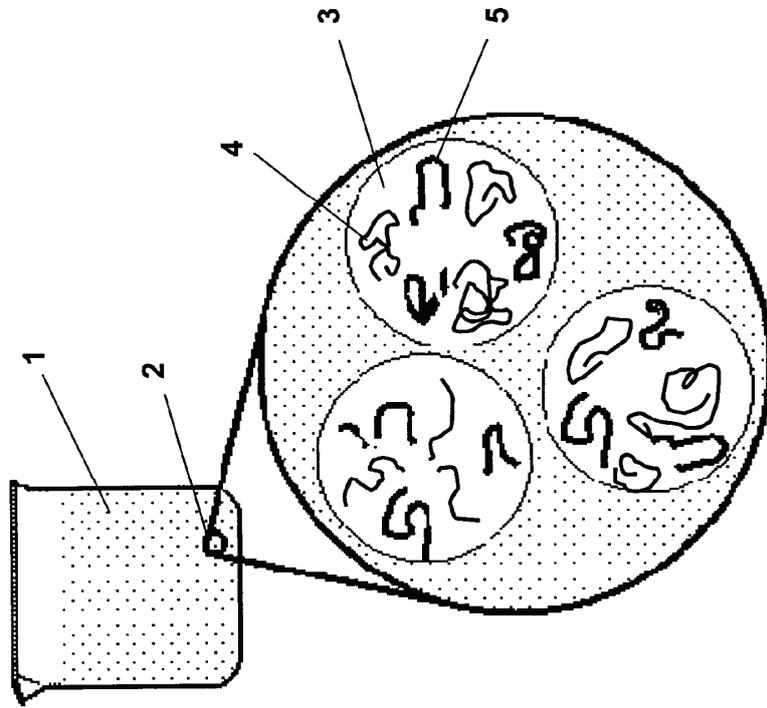


Figura 2

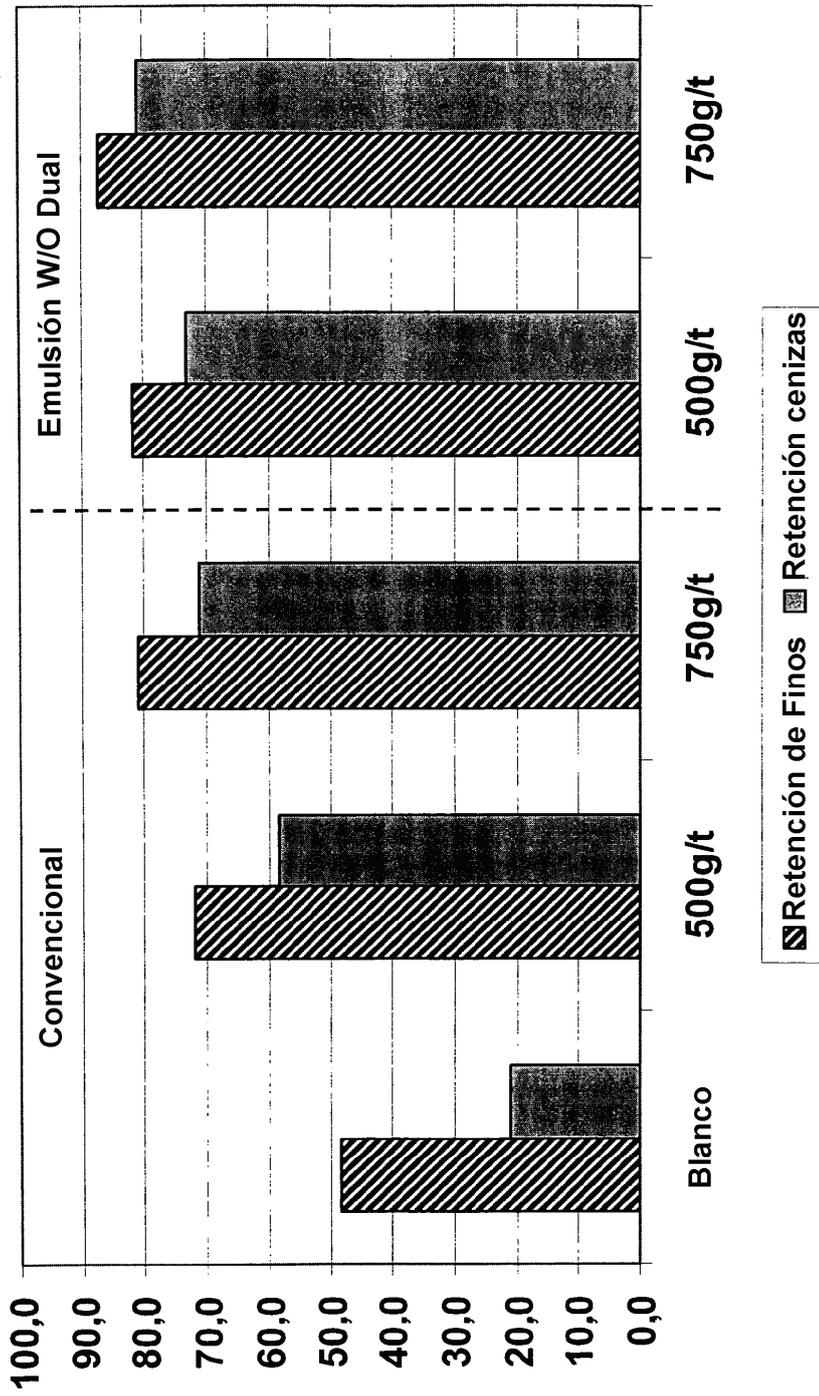


Figura 3

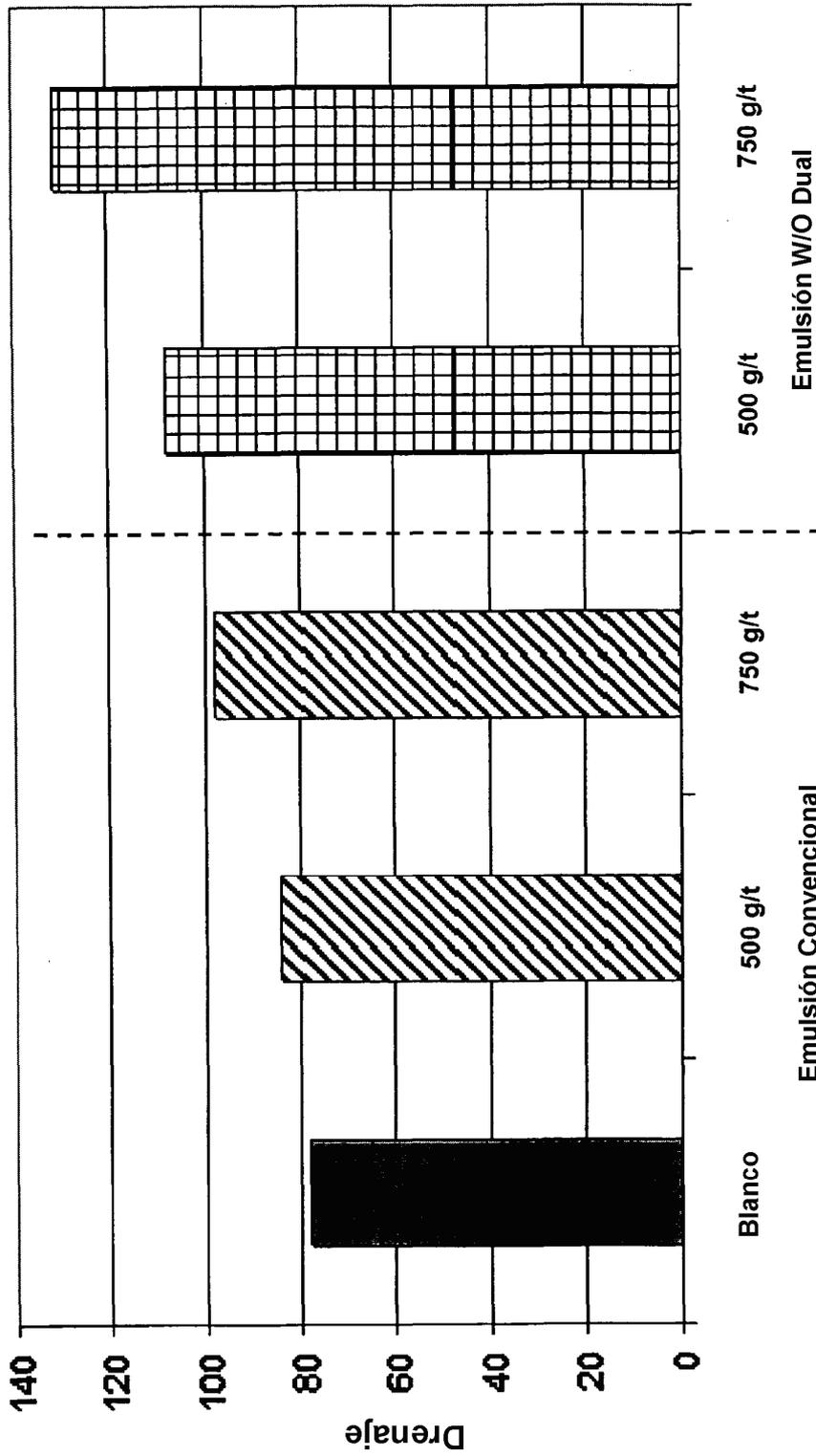


Figura 4

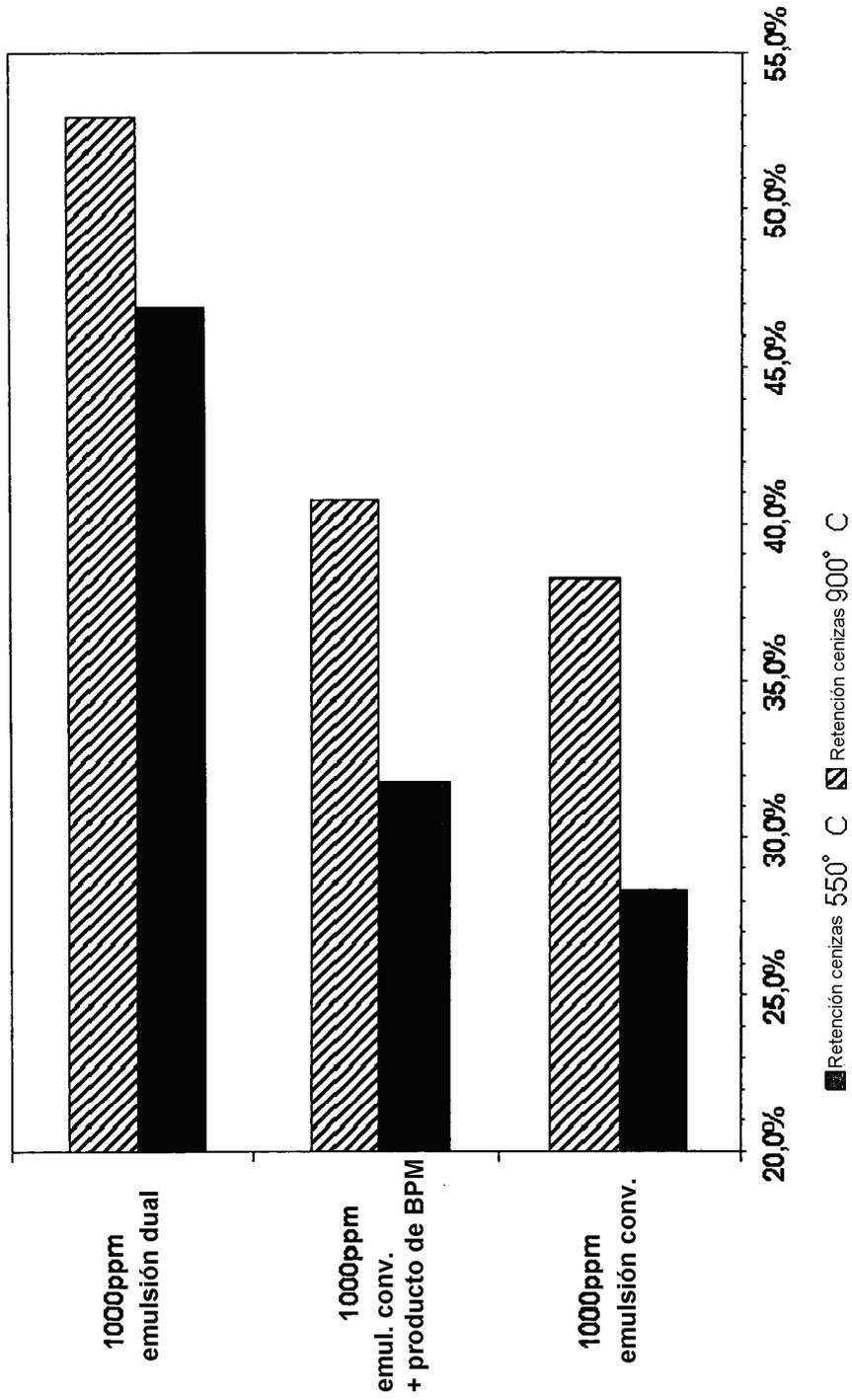


Figura 5

