

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 065**

51 Int. Cl.:

C08L 33/26 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2010 PCT/EP2010/005163**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11023357**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010 E 10749779 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2470603**

54 Título: **Polimeros reticulados catiónicos en dispersiones de polímero de agua en agua**

30 Prioridad:

24.08.2009 EP 09010798

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

20.10.2016

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 587 065 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

Polimeros reticulados catiónicos en dispersiones de polímero de agua en agua

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a dispersiones de polímero de agua en agua que contienen polímeros catiónicos reticulados, a métodos para su preparación y su uso. Las dispersiones de polímero de agua en agua son útiles inter *alia* como floculantes, auxiliares de desecación (drenaje) y auxiliares de retención en la fabricación de papel.

10

Técnica antecedente

En la fabricación de papel, una materia, prima para fabricación de papel, es decir, una lechada acuosa de fibra celulósica que tiene un contenido de agua de normalmente más del 95 % en peso se forma en una hoja de papel que típicamente tiene un contenido de agua menor al 5 % en peso. Por lo tanto, los aspectos de desecación (drenaje) y retención de la fabricación de papel, son importantes para la eficiencia y coste de la fabricación. Típicamente, un material delgado celulósico se drena sobre un tamiz móvil para formar una hoja la cual después se seca. Se sabe bien cómo aplicar polímeros solubles en agua a la suspensión celulósica para efectuar la floculación de los sólidos celulósicos y mejorar el drenaje sobre el tamiz móvil. De acuerdo con un método bien conocido para la fabricación de papel, se forma una suspensión celulósica, floculada por medio de un floculante, mecánicamente cizallada, opcionalmente floculada de nuevo por medio de un refloculante, drenada sobre un tamiz para formar una hoja y después secar.

15

20

25

DE-A 44 06 624 describe dispersiones de polímero acuosas reticuladas de baja viscosidad que se preparan al polimerizar un monómero soluble en agua, opcionalmente, un monómero hidrófobo y un reticulante en presencia de un agente dispersante polimérico. Las dispersiones son útiles como espesantes, floculantes y auxiliares de retención.

30

DE-A 195 32 229 describe dispersiones de polímero acuosas reticuladas y reticulables que se preparan al polimerizar un monómero soluble en agua, un compuesto de N-metilol reticulable, opcionalmente, un reticulante y, opcionalmente, un monómero hidrófobo en presencia de un agente dispersante polimérico. Las dispersiones de polímero son útiles como espesantes, auxiliares de floculación, auxiliares de retención en la fabricación de papel y adhesivos, particularmente como recubrimientos de papel tapiz.

35

US 5,840,804 describe un método para producir dispersiones de polímero solubles en agua, de agua de baja viscosidad que tienen una alta concentración de la sustancia principal que comprende polimerizar los siguientes componentes de monómeros: (a1) 50-99,999 % en peso de al menos un monómero soluble en agua; (a2) 0,001-1 % en peso de al menos un monómero de reticulación con al menos dos grupos radicalmente polimerizables etilénicamente insaturados; (a3) 0-30 % en peso, particularmente, 1-25 % en peso de al menos un monómero hidrófobo; y (a.4) 0-25 % en peso, particularmente, 0,1-15 % en peso de al menos un monómero anfífilico, en solución acuosa, en presencia de al menos un agente dispersante, para formar un polímero (A), donde la suma de las cantidades de los componentes representados por los monómeros (a1), (a2), (a3) y (a4) es de 100 % en peso de los monómeros, el peso molecular promedio en peso del polímero resultante (A) es de al menos 500,000 Dalton, y el polímero (A) es incompatible con el agente dispersante.

40

45

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

Compendio de la invención

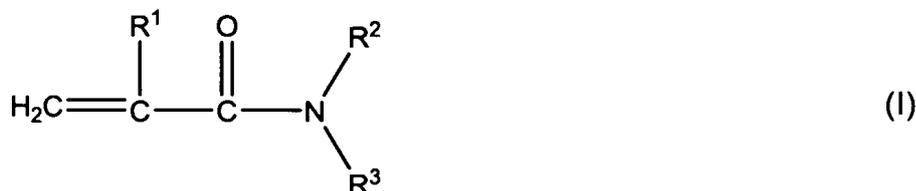
50 Un primer aspecto de la invención se refiere a un método para fabricar una dispersión de polímero de agua en agua la cual comprende someter una mezcla de reacción acuosa que comprende

(i) un agente dispersante polimérico catiónico y

55

(ii) una composición monomérica que comprende

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



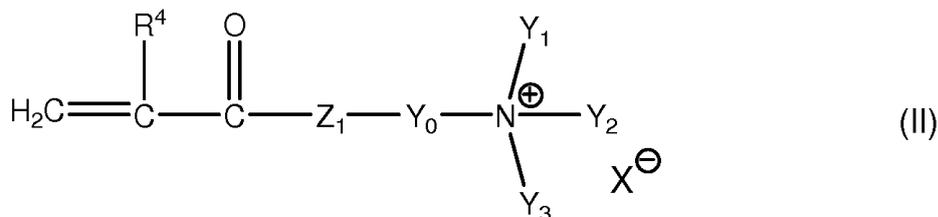
60

en donde

R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y
R² y R³ significan, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo de C₁-C₅;

basándose en el peso total de los monómeros;

b) al menos 5 % en peso, de preferencia al menos 20 % en peso, de 20 a 40 % en peso o 50,5 a 80 % en peso de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II)



en. donde

R⁴ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
Z₁ significa O o NR⁵ con R⁵ siendo hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
Y₀ significa alquileno C₂-C₅, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
Y₁, Y₂ e Y₃, independientemente uno del otro, significan alquilo C₁-C₆; y
X- significa alógeno, pseudohalógeno, acetato o SO₄CH₃⁻;

basándose en el peso total de los monómeros;

c) de 0,0001 a 1,25 % en peso, de preferencia, de uno o más reticulantes etilénicamente insaturados, basándose en el peso total de los monómeros;

d) y

d) opcionalmente, monómeros adicionales etilénicamente insaturados;

para una reacción de polimerización de radicales libres de modo que la dispersión de polímero de agua en agua resultante contenga un copolímero catiónico reticulado. Tal copolímero catiónico reticulado es de preferencia soluble en agua o dilatante en agua.

Sorprendentemente se ha encontrado que las dispersiones de polímero de agua en agua, así obtenidas tienen propiedades mejoradas, particularmente bajo condiciones de esfuerzo cortante, con respecto a la desecación de lodo, retención de papel y retención de ceniza.

La copolimerización *in situ* del monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II), y de preferencia uno o más reticulantes etilénicamente insaturados en la mezcla de reacción acuosa en presencia del agente dispersante polimérico catiónico produce una dispersión de polímero de agua en agua en donde el copolímero catiónico reticulado resultante se intercala, en el agente dispersante polimérico catiónico formando así un complejo de interpenetración.

Las dispersiones de polímero de agua en agua de este tipo no pueden obtenerse al polimerizar los monómeros en ausencia del agente dispersante polimérico catiónico y agregar el agente dispersante polimérico catiónico después de eso, aunque requiere la presencia del agente dispersante polimérico catiónico durante la reacción de polimerización *in situ*. De otra manera, se obtienen productos diferentes que muestran propiedades diferentes. En particular, cuando se agrega una dispersión acuosa de un agente dispersante polimérico catiónico a una dispersión de polímero de agua en agua que se ha obtenido por separado al polimerizar el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II), y de preferencia uno o más reticulantes etilénicamente insaturados, puede obtenerse un bloque de gel que ya no podría manejarse de manera adecuada. Dependiendo de la concentración total de los monómeros, prácticamente sería imposible distribuir de manera homogénea el agente dispersante polimérico catiónico en la fase acuosa de la dispersión de polímero de agua en agua para formar un complejo de interpenetración. Además, cuando se trata de introducir subsecuentemente el agente dispersante polimérico catiónico en forma de una solución acuosa, el contenido de agua del mismo puede diluir la composición general.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra el efecto de las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención sobre la retención de ceniza en una materia prima de eucalipto.

La Figura 2 muestra el efecto de las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención sobre la retención de ceniza en una materia prima de eucalipto con el polímero combinado con bentonita en un sistema de micropartículas.

Descripción detallada de la invención

Las dispersiones de polímero de agua en agua se conocen bien en la técnica. En este aspecto, puede referirse, por ejemplo, a H. Xu et al., *Drug Dev Ind Pharm.*, 2001, 27(2), pp 171-4; K.A. Simon et al., *Lang-muir.*, 2007, 30;23(3), 1453-8; P. Hongsprabhas, *International Journal of Food Science & Technology*, 2007, 42(6), 658-668; D. Gudlauskis, *PaperAge*, May/June 2005, pp 36 f, US-A 2004 0034145, US-A 2004 0046158, US-A 2005 0242045, y US-A 2007 023290.

Sin embargo, la emulsión estándar encontrada en la industria de tratamiento del agua, es una emulsión inversa de agua en aceite, es decir, el polímero se localiza en gotitas de agua microscópicas emulsificadas en un medio oleoso. De hecho, el agua en las gotitas no se considera libre ya que el polímero las retiene y el producto se parece más a una dispersión de un gel en aceite. Una dispersión de agua en agua se basa en un principio diferente que involucra una precipitación de polímero en agua, de preferencia en una solución salina acuosa, por ejemplo, salmuera. El producto final obtenido es una dispersión estable de partículas de polímero microscópicas en agua. Estas dispersiones se encuentran libres de disolventes, haciendo esta gama de productos amigables para el ambiente.

Para el propósito de la especificación el término "dispersión de polímero de agua en agua" se refiere a un sistema acuoso que contiene un copolímero catiónico reticulado soluble en agua o dilatante en agua y un agente dispersante polimérico catiónico, donde el copolímero catiónico reticulado soluble en agua o dilatante en agua se ha obtenido por la polimerización *in situ* de monómeros adecuados en presencia de tal agente dispersante polimérico catiónico.

El agente dispersante polimérico catiónico así como el copolímero catiónico reticulado soluble en agua o dilatante en agua pueden servir como un coagulante y/o floculante. La coagulación química, la alteración de partículas suspendidas y coloidales para que se adhieran entre sí, es un tipo de proceso de tratamiento químico. La coagulación es un proceso que provoca la neutralización de cargas o una reducción de las fuerzas de repulsión entre las partículas. La floculación es la acumulación de partículas en aglomeraciones más grandes ("flóculos"). La coagulación es casi instantánea, mientras que la floculación requiere un cierto tiempo para que los flóculos se desarrollen. Para el propósito de la especificación, el término "agente dispersante polimérico catiónico" de preferencia se refiere a un polímero de preferencia altamente iónico, soluble en agua o dilatante en agua de peso molecular comparativamente bajo. Cuando la carga eléctrica general asociada con las partículas y la materia orgánica en el agua es negativa, por ejemplo, la suspensión de fibra celulósica procesada en la fabricación de papel, los agentes dispersantes positivamente cargados de preferencia se agregan para neutralizar la carga eléctrica.

Para el propósito de la especificación, el término "soluble en agua", particularmente cuando se relaciona con la solubilidad en agua de monómeros, de preferencia se refiere a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos 10 g l⁻¹, de mayor preferencia al menos 25 g l⁻¹, aún de mayor preferencia al menos 50 g l⁻¹, incluso de mayor preferencia al menos 100 g l⁻¹, de mucho mayor preferencia al menos 250 g l⁻¹ y en particular al menos 500 g l⁻¹. Para el propósito de la especificación, el término "soluble en agua", particularmente cuando se relaciona con la solubilidad en agua de polímeros, de preferencia se refiere a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos 1,0 g l⁻¹, de mayor preferencia al menos 2,5 g l⁻¹, aún de mayor preferencia al menos 5,0 g l⁻¹, incluso de mayor preferencia al menos 10,0 g l⁻¹, de mucho mayor preferencia al menos 25,0 g l⁻¹ y en particular al menos 50,0 g l⁻¹.

Para el propósito de la especificación, el término "dilatante en agua" de preferencia significa que el polímero, mientras no sea soluble en agua, absorbe una cantidad apreciable de agua. Típicamente, el peso del polímero se incrementa por al menos 2 % en peso, de preferencia al menos 5 % en peso, después de sumergirse en agua a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C, durante 1 hora, de mayor preferencia por aproximadamente 60 a aproximadamente 100 veces su peso en seco.

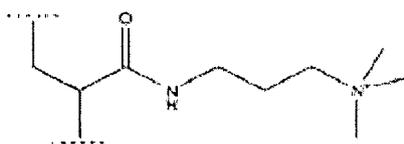
Para el propósito de la especificación, el término "copolímero catiónico reticulado" se refiere al copolímero que puede obtenerse por una reacción de polimerización *in situ*, en donde una composición monomérica que comprende al menos 5 % en peso, de preferencia al menos 20 % en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), b) al menos 5 % en peso, de preferencia al menos 20 % en peso de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II), c) de 0,0001 a 1,25 % en peso, de preferencia uno o más reticulantes etilénicamente insaturados y d) opcionalmente, monómeros etilénicamente insaturados, se polimeriza radicalmente en presencia de un dispersante polimérico catiónico.

- 5 Debe enfatizarse que la presencia del agente dispersante polimérico catiónico durante la polimerización radical es esencial para las propiedades de la dispersión de polímero de agua en agua resultante. Las dispersiones de polímero de agua en agua idénticas no pueden obtenerse al polimerizar los monómeros en ausencia del agente dispersante polimérico catiónico y agregar después el agente dispersante polimérico catiónico. El agente dispersante polimérico catiónico es parte de una dispersión de agua en agua en la que el copolímero catiónico reticulado se polimeriza a partir de los monómeros. En otras palabras, el copolímero catiónico reticulado obtenido por la reacción de polimerización de cierta manera se integra en el agente dispersante polimérico catiónico el cual inicialmente se presenta.
- 10 La estructura interna del sistema de polímero de interpenetración resultante del agente dispersante polimérico catiónico y el copolímero catiónico reticulado, sin embargo, puede no reproducirse al mezclar simplemente un agente dispersante polimérico catiónico y un polímero obtenido por separado a partir de los mismos monómeros como el copolímero catiónico reticulado.
- 15 Para el propósito de la especificación, el término "(alq)acrilato" se referirá al alcacrilato así como al acrilato. En analogía, el término "(met)acrilato" se referirá al metacrilato así como al acrilato.
- 20 Para el propósito de la especificación, el término "homopolímero" se referirá a un polímero obtenido por la polimerización de sustancialmente un tipo simple de monómero, por lo que el término "copolímero" se referirá a un polímero obtenido por la polimerización de dos, tres, cuatro, o más tipos diferentes de monómeros (co-monómeros).
- 25 Para el propósito de la especificación, "alquilo" significará cualquier hidrocarburo ramificado y/o cíclico lineal saturado que tiene un solo ligando, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, 2-etil-hexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, metilciclohexilo, metilciclopentileno, adamantilo y similares.
- 30 Para el propósito de la especificación, el término "alquileo" significará cualquier hidrocarburo ramificado y/o cíclico lineal saturado que tenga dos ligandos, tales como $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$.
- 35 De acuerdo con el método de la invención, una mezcla de reacción acuosa que comprende (i) un agente dispersante polimérico catiónico y (ii) una composición monomérica se somete a una reacción de polimerización de radicales libres.
- 40 La mezcla de reacción acuosa de acuerdo con la invención comprende agua, de preferencia agua desionizada. El contenido de agua puede variar de 0,01 a 99,99 % en peso. En una modalidad preferida, el contenido de agua se encuentra dentro del margen de 10 a 90 % en peso, de mayor preferencia de 15 a 85 % en peso, aún de mayor preferencia de 20 a 80 % en peso, incluso de mayor preferencia de 25 a 75 % en peso, de mucho mayor preferencia de 30 a 70 % en peso y en particular de 35 a 65 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción acuosa. En otra modalidad preferida, el contenido de agua se encuentra dentro del margen de 35 a 90 % en peso, de mayor preferencia de 40 a 85 % en peso, aún de mayor preferencia de 45 a 80 % en peso, incluso de mayor preferencia de 50 a 75 % en peso, de mucho mayor preferencia de 55 a 70 % en peso y en particular de 60 a 66 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción acuosa.
- 45 De preferencia, el contenido de agua de la mezcla de reacción acuosa es comparativamente bajo de modo que el contenido de agua de la dispersión de polímero de agua en agua resultante también es bajo. Bajo estas circunstancias, no es necesario evaporar grandes cantidades de agua del producto después de la finalización de polimerización para obtener dispersiones de polímero de agua en agua altamente concentradas.
- 50 La mezcla de reacción acuosa de acuerdo con la invención además comprende un agente dispersante polimérico catiónico. De preferencia, el agente dispersante polimérico catiónico es soluble en agua o dilatable en agua. De preferencia, el contenido del agente dispersante polimérico catiónico se encuentra dentro del margen de 0,1 a 40 % en peso, de mayor preferencia de 0,5 a 35 % en peso, aún de mayor preferencia de 1,0 a 30 % en peso, incluso de mayor preferencia de 5,0 a 25 % en peso, de mucho mayor preferencia de 10 a 20 % en peso y en particular de 12 a 16 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción acuosa.
- 55 De preferencia, el agente dispersante polimérico catiónico muestra un grado de polimerización de al menos 90 %, de mayor preferencia al menos 95 %, aún de mayor preferencia al menos 99 %, incluso de mayor preferencia al menos 99,9 %, de mucho mayor preferencia al menos 99,95 % y en particular al menos 99,99 %.
- 60 En una modalidad preferida, el agente dispersante polimérico catiónico es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de un máximo de $2,0 \times 10^6$ g/moles. De preferencia, el peso molecular promedio en peso M_w del agente dispersante polimérico catiónico se encuentra dentro del margen de 50.000 a 1.500.000 g mol.⁻¹, de mayor preferencia 75.000 a 1.250.000 g mol.⁻¹, aún de mayor preferencia 100.000 a 1.000.000 g mol.⁻¹, incluso de mayor preferencia 120.000 a 750.000 g moles⁻¹, de mucho mayor preferencia 140.000 a 400.000 g mol.⁻¹ y en particular 150.000 a 200.000 g mol.⁻¹. En una modalidad preferida, el peso molecular promedio en peso M_w del agente dispersante polimérico catiónico se encuentra dentro del margen de 75.000 a 350.000 g mol.⁻¹.
- 65

De preferencia, la dispersividad de peso molecular M_w/M_n del agente dispersante polimérico catiónico se encuentra dentro del margen de 1,0 a 4,0, de mayor preferencia de 1,5 a 3,5 y en particular de 1,8 a 3,2. En una modalidad preferida, M_w/M_n se encuentra dentro del margen de $2,7 \pm 0,7$, de mayor preferencia $2,7 \pm 0,5$, aún de mayor preferencia $2,7 \pm 0,4$, incluso de mayor preferencia $2,7 \pm 0,3$, de mucho mayor preferencia $2,7 \pm 0,2$ y en particular $2,7 \pm 0,1$.

En una modalidad preferida, el agente dispersante polimérico catiónico es un homopolímero o un copolímero. Cuando el agente dispersante polimérico catiónico es un homopolímero, se deriva de un monómero catiónico. Cuando el agente dispersante polimérico catiónico es un copolímero, de preferencia se deriva de al menos un monómero catiónico y al menos un co-monómero no iónico.

En este aspecto, "derivado de" significa que la base de polímero del agente dispersante polimérico catiónico comprende unidades de repetición, es decir, unidades de repetición se incorporan en la base de polímero del agente dispersante polimérico catiónico, cuyas unidades de repetición se forman a partir de los monómeros correspondientes en el transcurso de la reacción de polimerización. Por ejemplo, cuando el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de trimetilamonioacrilamida (= DIMAPA cuat.) la siguiente unidad de repetición se incorpora en la base de polímero:



Cuando el agente dispersante polimérico catiónico es un copolímero de al menos un monómero catiónico (por ejemplo, DIMAPA cuat.) y al menos un monómero no iónico (por ejemplo, acrilamida), el contenido del monómero catiónico es de preferencia al menos 50 % en peso, de mayor preferencia al menos 60 % en peso, aún de mayor preferencia al menos 70 % en peso, incluso de mayor preferencia al menos 80 % en peso, de mucho mayor preferencia al menos 90 % en peso y en particular al menos 95 % en peso, basándose en el peso total de todos los monómeros incorporados en el agente dispersante polimérico catiónico.

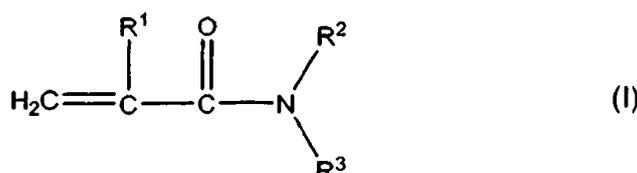
De preferencia, el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de uno o más monómeros catiónicos, de mayor preferencia de un monómero catiónico simple.

En una modalidad preferida, el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de uno o más monómeros etilénicamente insaturados y radicalmente polimerizables. De preferencia, el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de uno o más monómeros catiónicos seleccionados del grupo que consiste de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquilamonio (por ejemplo, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida), haluros de (alq)acriloloialquiltrialquilamonio (por ejemplo, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilato), haluros de alquenciltrialquilamonio y haluros de dialquencilalquilamonio (por ejemplo, haluros de dialildialquilamonio). De preferencia, los monómeros catiónicos antes mencionados comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, de mayor preferencia de 7 a 20 átomos de carbono, de mucho mayor preferencia de 7 a 15 átomos de carbono y en particular de 8 a 12 átomos de carbono.

De preferencia, el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de

- 30 a 100 % en peso, de mayor preferencia de 50 a 100 % en peso, aún de mayor preferencia de 70 a 100 % en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquilamonio, haluros de (alq)acriloloialquiltrialquilamonio, haluros de alquenciltrialquilamonio y/o haluros de dialquencilalquilamonio, y

- de 0 a 70 % en peso, de mayor preferencia de 0 a 50 % en peso, aún de mayor preferencia de 0 a 30 % en peso de monómeros no iónicos, aún de mayor preferencia monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I)



donde

R^1 significa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$; y

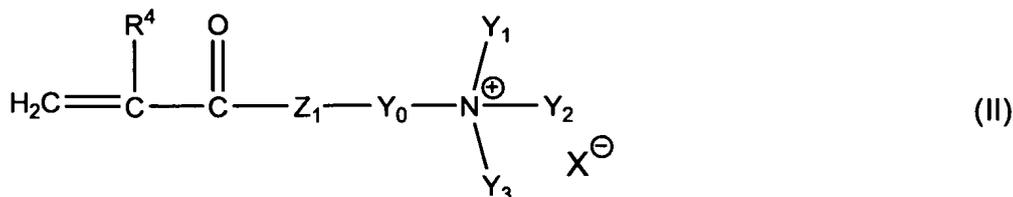
R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ de mucho mayor

preferencia (alq)acrilamida.

5 En una modalidad preferida, el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de un haluro de dialqueniildialquilamonio, de preferencia un haluro de dialildimetilamonio (DADMAC).

En otra modalidad preferida, el agente dispersante polimérico catiónico en una copolimerización de epiclorohidrina y dialquilamina, de preferencia dimetilamina, es decir, cloruro de poli-[N,N-dimetil-2-hidroxi-propilen-(1,3)-amonio].

10 En aún otra modalidad preferida, el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II)



15 en donde

R⁴ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

Z₁ significa O o NR^b con R^b siendo hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

Y₀ significa alquileno C₂-C₆ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

20 Y₁, Y₂ e Y₃, independientemente uno del otro, significan alquilo de C₁-C₆; y

X⁻ significa alógeno, pseudo-alógeno (por ejemplo, CN⁻, SCN⁻, NCS⁻, N₃⁻), acetato o SO₄CH₃⁻ de preferencia cloruro.

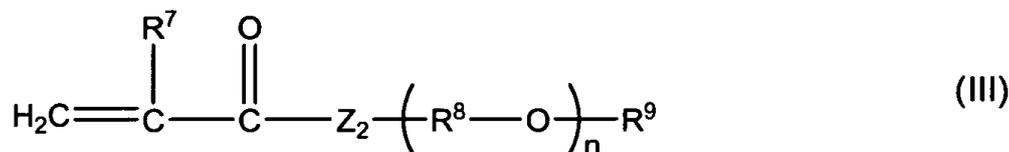
25 De preferencia, Y₁, Y₂ e Y₃ son idénticos, de preferencia metilo. En una modalidad preferida, Z₁ es O o NH, Y₀ es etileno o propileno, R⁴ es hidrógeno o metilo, e Y₁, Y₂ e Y₃ son metilo. El monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) puede ser un éster (Z₁ = O), tal como trimetilamonio-etil(met)acrilato (ADAME cuat.). De preferencia, sin embargo, el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (I) es una amida (Z₁ = NH), particularmente trimetilamonio-propil acrilamida (DIMAPA cuat).

30 Los monómeros catiónicos preferidos de acuerdo con la fórmula general (II) incluyen dialquil- aminoalquil(met)acrilatos cuaternarios o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas con 1 a 3 átomos de C en los grupos alquilo o alquileno, de mayor preferencia la sal de amonio cuaternaria de cloruro de metilo de dimetilamino metil(met)acrilato, dimetilamino etil(met)acrilato, dimetilamino propil(met)acrilato, dietilamino metil(met)acrilato, dietilamino etil(met)acrilato, dietilamino propil(met)acrilato, dimetilamino metil(met)acrilamida, dimetilamino etil(met)acrilamida, dimetilamino propil(met)acrilamida, dietilamino metil(met)acrilamida, dietilamino etil(met)acrilamida, dietilamino propil(met)acrilamida. El acrilato de dimetilaminoetilo cuaternario y dimetilaminopropilacrilamida se prefieren particularmente. La cuaternización puede efectuarse utilizando sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo o cloruro de etilo. En una modalidad preferida, los monómeros se cuaternizan con cloruro de metilo.

40 Cuando el agente dispersante polimérico catiónico es un copolímero, de preferencia se deriva de al menos un monómero catiónico en combinación con al menos un monómero no iónico.

45 Los monómeros no iónicos adecuados incluyen monómero no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I). Ejemplos de monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I) incluyen (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida o (met)acrilamidas N,N-sustituidas tales como N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida o N- hidroxietil(met)acrilamida.

50 Los monómeros no iónicos adecuados adicionales incluyen monómeros anfífilicos no iónicos de acuerdo con la fórmula general (III)



en donde

55 Z₂ significa O, NH o NR⁶ con R⁶ que es alquilo de C₁-C₃,

R⁷ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃ -,
 R⁸ significa alquileo C₂-C₆,
 R⁹ significa hidrógeno, alquilo C₈-C₃₂-, arilo C₈-C₃₂- y/o aralquilo C₈-C₃₂-, y
 n significa un número entero entre 1 y 50, de preferencia 1 y 20.

5 Ejemplos de monómeros anfífilos de la fórmula general (II) incluyen productos de reacción de ácido (met)acrílico y polietilenglicoles (10 a 50 unidades de óxido de etileno), que se eterifican con un alcohol graso, o los productos de reacción correspondiente con (met)acrilamida.

10 En una modalidad preferida, el agente dispersante polimérico catiónico es sustancialmente lineal, es decir no se deriva de mezclas de monómeros que contienen reticulantes.

En otra modalidad preferida, se reticula el agente dispersante polimérico catiónico. Ejemplos de reticulantes adecuados se conocen por la persona con experiencia y además se describen en la presente a continuación.

15 La reticulación puede lograrse por medio de reacciones de radicales, es decir, en el curso de la propagación de todas las cadenas de polímero, es decir, de las "estructuras principales". Para este propósito, el reticulante de preferencia contiene un número adecuado de grupos etilénicamente insaturados que son capaces de reaccionar en la reacción de crecimiento de cadena de radicales libres.

20 Alternativamente, sin embargo, la reticulación también puede lograrse por medio de reacciones sin radicales, por ejemplo, las reacciones de adición o condensación conocidas por los expertos en la técnica. Para este propósito, el reticulante de preferencia contiene un número adecuado de grupos funcionales que son capaces de reaccionar uno con el otro, opcionalmente después de la adición de un reactivo asociativo de reacción. Bajo estas circunstancias, la reticulación puede iniciarse de manera simultánea con la polimerización de radicales de los otros monómeros. De preferencia, sin embargo, la reticulación se inicia subsecuentemente con la polimerización de radicales de los otros monómeros, es decir, los reticulantes se incorporan en los polímeros no reticulados en una primera etapa de reacción y subsecuentemente se reticula uno con el otro.

30 En ambos casos el reticulante de preferencia se incorpora en la primera estructura de polímero. De este modo, el reticulante de preferencia contiene al menos un grupo funcional etilénicamente insaturado simple de modo que es capaz de reaccionar con los otros monómeros en una reacción de polimerización de radicales libres.

35 De preferencia, el agente dispersante polimérico catiónico reticulado se deriva de una composición monomérica que contiene 0,0001 a 1,25 % en peso de uno o más reticulantes etilénicamente insaturados, de preferencia 0,0001 a 1,0 % en peso, de mayor preferencia 0,0001 a 0,5 % en peso, aún de mayor preferencia 0,0001 a 0,3 % en peso, incluso de mayor preferencia 0,0001 a 0,1 % en peso, de mucho mayor preferencia y en particular 0,0001 a 0,05 % en peso, basándose en el peso total de los monómeros.

40 La mezcla de reacción acuosa puede contener componentes de agentes dispersantes solubles en agua adicionales en combinación con el agente dispersante polimérico catiónico. Bajo estas circunstancias, la relación de peso del agente dispersante polimérico catiónico con tales componentes de agentes dispersantes solubles en agua adicionales se encuentra de preferencia dentro del margen de 1:0,01 a 1:0,5, de preferencia 1:0,01 a 1:0,3. A modo de ejemplo, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, almidón, derivados de almidón, dextranos, polivinilpirrolidonas, polivinilpirridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimidas, polivinil-2-metilsuccinimidas, polivinil-1,3-oxazolidin-2-onas, polivinil-2-metilimidazolininas y/o copolímeros respectivos de los mismos con ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido (met)acrílico, sales de ácido (met)acrílico y/o compuestos de (met)acrilamida pueden mencionarse como componentes de agentes dispersantes solubles en agua.

50 Además el agente dispersante polimérico catiónico, la mezcla de reacción acuosa comprende una composición monomérica. La composición monomérica a su vez comprende

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

b) al menos 5 % en peso, de preferencia 20 % en peso, de preferencia de 20 a 47 % en peso o de 50,5 a 90 % en peso de un monómero catiónico de la fórmula general (II);

60 c) de 0,0001 a 1,25 % de uno o más reticulantes preferiblemente etilénicamente insaturados;

d) opcionalmente, monómeros etilénicamente insaturados adicionales;

estando todos los porcentajes basados en la cantidad molar total de monómeros.

65

- 5 En este aspecto, la suma de los valores de% en peso no necesita ascender a 100 % en peso, puesto que los monómeros etilénicamente insaturados adicionales e) puede contenerse en la composición monomérica, es decir, en la mezcla de reacción acuosa, lo cual debe considerarse cuando se determine la cantidad total de monómeros. De preferencia, sin embargo, la composición monomérica consiste de monómeros a), b), y e) de modo que la suma de los tres valores en% en peso se eleve a 100 % en peso, es decir, no se presentan monómeros adicionales.
- 10 La composición monomérica contiene al menos 20 % en peso, de preferencia al menos 25 % en peso, de mayor preferencia al menos 30 % en peso, aún de mayor preferencia al menos 35 % en peso, incluso de mayor preferencia al menos 40 % en peso, de mucho mayor preferencia al menos 45 % en peso y en particular al menos 50 % en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.
- 15 En una modalidad preferida, la composición monomérica contiene de 53 a 80 % en peso, de preferencia 67±12 % en peso, de mayor preferencia 67±11 % en peso, aún de mayor preferencia 67±10 % en peso, incluso de mayor preferencia 67±9 % en peso, de mucho mayor preferencia 67±8 % en peso y en particular 67±7 % en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.
- 20 En otra modalidad preferida, la composición monomérica contiene de 20 a 49,5 % en peso, de preferencia 34±12 % en peso, de mayor preferencia 34±11 % en peso, aún de mayor preferencia 34±10 % en peso, incluso de mayor preferencia 34±9 % en peso, de mucho mayor preferencia 34±8 % en peso y en particular 34±7 % en peso de un monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.
- 25 De preferencia, el monómero no iónico etilénicamente insaturado de acuerdo con la fórmula (I) es soluble en agua. De preferencia, el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula (I) se selecciona a partir del grupo que consiste de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)-acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida y N- hidroxietil(met)acrilamida. En particular se prefiere acrilamida.
- 30 La composición monomérica además contiene al menos 20 % en peso, de preferencia al menos 25 % en peso, de mayor preferencia al menos 30 % en peso, aún de mayor preferencia al menos 35 % en peso, incluso de mayor preferencia al menos 40 % en peso, de mucho mayor preferencia al menos 45 % en peso y en particular al menos 50 % en peso de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II), como se define supra, basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.
- 35 En una modalidad preferida, la composición monomérica contiene de 20 a 47 % en peso, de preferencia 33±12 % en peso, de mayor preferencia 33±11 % en peso, aún de mayor preferencia 33±10 % en peso, incluso de mayor preferencia 33±9 % en peso, de mucho mayor preferencia 33±8 % en peso y en particular 33±7 % en peso de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.
- 40 En otra modalidad preferida, la composición monomérica contiene de 50,5 a 80 % en peso, de preferencia 66±12 % en peso, de mayor preferencia 66±11 % en peso, aún de mayor preferencia 66±10 % en peso, incluso de mayor preferencia 66±9 % en peso, de mucho mayor preferencia 66±8 % en peso y en particular 66±7 % en peso de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.
- 45 De preferencia, el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) es soluble en agua.
- 50 De preferencia, el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) es una amida ($Z_1 = NH$), por ejemplo, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida, particularmente dimetilaminopropil acrilamida cuaternaria con cloruro de metilo (DIMAPA cuat).
- 55 De mayor preferencia, sin embargo, el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) es un éster ($Z_1=O$), por ejemplo haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilato, particularmente dimetilaminoetil(met)acrilato cuaternario con cloruro de metilo (ADAME cuat.). De preferencia, el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) se selecciona del grupo que consiste de sales de amonio cuaternarias de cloruro de metilo de dimetilaminometil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminopropil(met)-acrilato, dimetilaminometil(met)acrilamida, dimetilaminoetil(met)acrilamida y dimetilaminopropil(met)-acrilamida.
- 60 De preferencia, las relaciones de reactividad de radicales del monómero r_1 catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) y el monómero r_2 no iónico de acuerdo con la fórmula general (I) cada uno se encuentra dentro del margen de 0,01 a 100, de mayor preferencia 0,02 a 50, aún de mayor preferencia 0,05 a 20, de mucho mayor preferencia 0,1 a 10 y en particular 0,2 a 5. En este contexto, se define como la relación de dos constantes de propagación que involucran un radical del monómero catiónico. La relación siempre compara la constante de propagación para el monómero del mismo tipo agregando al radical (k_{11}) con respecto a la constante de propagación para la adición del comonómero (k_{12}),
- 65

es decir, $r_1 = k_{11}/k_{12}$. En analogía, $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Para más detalles se puede hacer referencia, por ejemplo, a Paul C. Hiemenz, Polymer Chemistry, Marcel Dekker New York, 1984, Capítulo 7.2.

5 Cuando el agente dispersante polimérico catiónico también se deriva de un monómero catiónico etilénicamente insaturado, tal monómero catiónico etilénicamente insaturado puede ser diferente de o idéntico al monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) contenido en la composición monomérica, es decir, en la mezcla de reacción acuosa. De preferencia, ambos monómeros difieren uno del otro de modo que las unidades de repetición del copolímero catiónico reticulado difieren de las unidades de repetición del agente dispersante polimérico catiónico. De este modo, el agente dispersante polimérico catiónico y el copolímero catiónico reticulado de preferencia difieren uno del otro, tal diferencia posiblemente involucre variables físicas tal como peso molecular diferente y/o estructura química, así como una composición monomérica diferente.

15 La composición monomérica además contiene 0,0001 a 1,25 % en peso, de preferencia de uno o más reticulantes etilénicamente insaturados, basándose en el peso total de los monómeros.

Los reticulantes se conocen por el experto en la técnica. Algunos aspectos ya se han descrito anteriormente con relación al agente dispersante polimérico catiónico reticulado. Estos aspectos también aplicarán a los reticulantes del copolímero catiónico reticulado y viceversa.

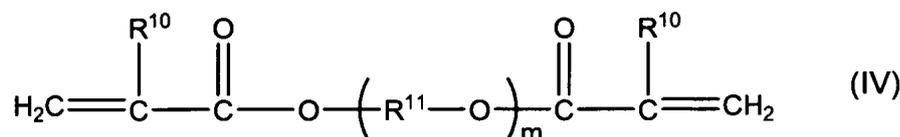
20 De acuerdo con la invención, el reticulante de preferencia contiene grupos etilénicamente insaturados que se polimerizan radicalmente. De preferencia, el reticulante etilénicamente insaturado contiene 2, 3, 4 o 5 grupos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de reticulantes con dos grupos etilénicamente insaturados radicalmente polimerizables incluyen:

25 (1) Di (met) acrilatos de alqueno, tal como 1,6- hexandiol di(met)acrilato, 1,10-decandiol di(met)acrilato, 1,12-dodecandiol di(met)acrilato, 1,18-octadecandiol di(met)acrilato, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de metileno, 2,2'-bis(hidroximetil)-1,3- propandiol di(met)acrilato, y de preferencia, di(met)acrilato de etilenglicol, 1,3-propandiol di(met)acrilato, 1,3- butandiol di(met)acrilato y 1,4-butandiol di(met)acrilato;

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

35 (3) Polialcoxidi(met)acrilatos de acuerdo con la fórmula general (IV)



donde

40 R^{10} es hidrógeno o metilo;

R^{11} se selecciona de $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; y

45 m es un número entero en el margen de 2-50.

Ejemplos de reticulantes de acuerdo con la fórmula general (IV) incluyen di(met)acrilatos de polipropilenglicol con m en el margen de 4-25; di (met)acrilatos de polibutilenglicol con m en el margen de 5-40; y, de preferencia, di(met)acrilatos de polietilenglicol con m en el margen de 2-45, por ejemplo, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol; y, de mayor preferencia, di(met)acrilatos de polietilenglicol con m en el margen de 5-20;

50 (4) Ejemplos de di(met)acrilatos adicionales que pueden utilizarse incluyen di(met)acrilato de bencilideno, di(met)acrilato de bisfenol A, 1,3-di(met)acrilato de 2-propanol, di (met.) acrilato de hidroquinona, di (met) acrilato de etandiol, di(met)acrilato de propandiol, di(met)acrilato de polietilendiol, y di(met)acrilato de polipropilendiol;

55 (5) Compuestos de divinilo, por ejemplo, 1,4-butandiol diviniléter, divinilbenceno, butadieno, 1,6-hexadieno; compuestos de di(met)alilo, tales como, por ejemplo, ftalato de di(met)alilo o succinato de di(met)alilo; compuestos vinil (met.) acrílicos, por ejemplo, (met) acrilato de vinilo; o de preferencia compuestos (met)alil(met)acrílicos, por ejemplo, (met)acrilato de alilo.

60 Ejemplos de reticulantes que tienen 3 o más grupos radicalmente polimerizables y etilénicamente insaturados incluyen tri(met)acrilato de glicerina, tri(met)acrilato de 2,2-dihidroximetil-1-butanol, tri(met)acrilato de trimetilolpropantrietoxi,

trimetacrilamida, di(met)acrilato de (met)alodeno, di(met)acrilato de 3-aliloxi-1,2-propandiol, trialilamina, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo; y también (como compuestos representativos con más de 3 grupos radicalmente polimerizables y etilénicamente insaturados) tetra(met)acrilato de pentaeritritol y N,N,N'-tetra(met)acrilato-1,5-pentandiamina.

5 Un ejemplo de un reticulante que tiene 5 grupos radicalmente polimerizables y etilénicamente insaturados es pentaacrilato de dipentaeritritol.

10 Particularmente, los reticulantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste de bisacrilamida de metileno, diacrilato de polietilenglicol y trialilamina.

15 Los reticulantes preferidos adicionales incluyen monómeros asimétricamente reticulables, es decir, monómeros reticulables que se basan en diferentes grupos funcionales con respecto a la reacción de incorporación en la base de polímero y la reacción de reticulación. Ejemplos de tales monómeros asimétricamente reticulables incluyen N'-metilol acrilamida, N'-metilol metacrilamida y glicidil(met)acrilato.

20 Los reticulantes de este tipo tienen la ventaja de que la reticulación puede iniciarse subsiguientemente. De este modo, la reticulación puede realizarse bajo diferentes condiciones a aquellas de la polimerización de radicales de la base principal. De preferencia, la reticulación se inicia después de cambiar las condiciones de reacción, por ejemplo, el valor de pH (adición de ácido o base), la temperatura, y similares.

25 En una modalidad preferida, la reticulación se realiza en una reacción posterior a una temperatura que es de hasta alrededor de 40 °C mayor que la temperatura de la reacción de polimerización de radicales previos. La reticulación puede durar de 0,1 a 10 horas. Típicamente, la reticulación se realiza durante 0,5 a 3 horas a una temperatura que es de 5 a 15 °C mayor que la temperatura de la reacción de polimerización de radicales previos.

30 De preferencia, los monómeros asimétricamente reticulables contienen grupos N'-metilol. Los compuestos de N'-metilol (compuestos de N-hidroximetilo) se conocen por el experto en la técnica y pueden prepararse, por ejemplo, por condensación de formaldehído con amidas o aminas. Los grupos N'-metilol son capaces de reaccionar con otros grupos N'-metilol (auto-reticulación) así como con otros grupos funcionales tales como grupos amida o grupos hidroxilo (reticulación asociativa). Asociaciones preferidas son las porciones de amida de acrilamida.

35 Para el propósito de la especificación, la cantidad preferida de los monómeros asimétricamente reticulables como reticulante de preferencia se refiere a un monómero asimétricamente reticulable tal como, pero no incluye ningún monómero no asimétricamente reticulable. Por ejemplo, si se logra la reticulación por medio de la reacción de un monómero que contiene grupos N'-metilol y acrilamida, la cantidad preferida del reticulante no abarca la cantidad de la acrilamida.

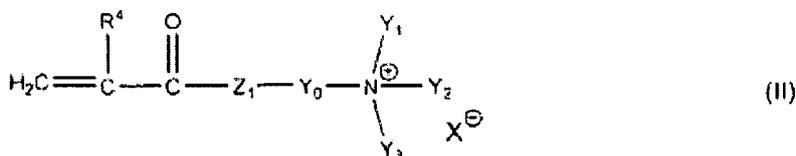
40 Alternativamente, la reticulación puede lograrse por medio de compuestos que no son radicalmente polimerizables por sí mismos. Tales compuestos, por ejemplo, pueden comprender al menos dos grupos N'-metilol que son capaces de reaccionar con porciones de amida de residuos de acrilamida de diferentes cadenas de polímeros conduciendo así a una red de polímero reticulada. Los ejemplos incluyen dimetilurea, trimetilolmelamina, hexametilmelamina o resinas de melamina solubles en agua con bajo peso molecular. Tales compuestos pueden agregarse antes de y/o en el curso de la reacción de polimerización de radicales, aunque no reaccionen o, simplemente a un menor grado.

45 Típicamente, reaccionan en la reacción posterior a temperatura elevada como se describe en lo anterior.

Otro ejemplo de tal compuesto que no reacciona en la polimerización de radicales libres pero es capaz de reticular el polímero de este modo obtenido es glioxal el cual típicamente se hidrata en solución acuosa. La reacción de reticulación basada en glioxal se ilustra aquí a continuación:

50

b) al menos 5 % en peso, de preferencia al menos 20 % en peso, de 20 a 47 % en peso o 50,5 a 80 % en peso de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II)



5 donde

R^4 significa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$;

Z_1 significa O o NR^5 con R^5 siendo hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$;

Y_0 significa alquileo $\text{C}_2\text{-C}_6$, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

10 Y_1 , Y_2 e Y_3 , independientemente uno del otro, significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$; y

X^{\ominus} significa halógeno, pseudo-alógeno, acetato o SO_4CH_3^- ;

basándose en el peso total de los monómeros;

y

15 c) opcionalmente, monómeros etilénicamente insaturados adicionales;

para una reacción de polimerización de radicales libres de modo que se obtiene un prepolímero catiónico y donde la mezcla de reacción acuosa no contiene ningún monómero hidrófobo;

20 B) agregar de 0,0001 a 1,25 % en peso de uno o más reticulantes, basándose en el peso total de los monómeros empleados en la etapa A) al prepolímero de este modo obtenido; y

25 C) someter el prepolímero a una reacción de reticulación (reacción posterior); de modo que la dispersión de polímero de agua en agua resultante contenga un copolímero catiónico reticulado.

En este aspecto, el término "composición monomérica" también incluirá composiciones que comprenden los prepolímeros y el reticulante antes de efectuar la reacción de reticulación.

30 La composición monomérica no contiene ninguno de los monómeros hidrófobos. En este aspecto, los monómeros hidrófobos de preferencia se definen como monómeros que no son solubles en agua. De este modo, la composición monomérica de preferencia no contiene monómeros que tengan una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente por debajo de 10 g l^{-1} , de mayor preferencia por debajo de 25 g l^{-1} , aún de mayor preferencia por debajo de 50 g l^{-1} , incluso de mayor preferencia por debajo de 100 g l^{-1} , de mucho mayor preferencia por debajo de 250 g l^{-1} y en particular por debajo de 500 g l^{-1} .

La composición monomérica opcionalmente puede contener polímeros etilénicamente insaturados adicionales que son radicalmente polimerizables. De preferencia, sin embargo, la composición monomérica no contiene tales monómeros, es decir, de preferencia consisten de componentes a), b), c).

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

- el agente dispersante polimérico catiónico es un polímero catiónico derivado de al menos un monómero seleccionado de haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilato y haluros de trimetil-amonioalquil(met)acrilamida; y/o
- 45 - el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) se selecciona del grupo que consiste de haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilato, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio; y/o
- el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I) es (met)acrilamida.

50 En una modalidad particularmente preferida de la mezcla de reacción acuosa de acuerdo con la invención,

- el agente dispersante polimérico catiónico se deriva de uno o más monómeros que comprenden un haluro de (alq)acrilamidoalquiltrialquilamonio;
- el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) es un haluro de (alq)acrililoiloxialquiltrialquilamonio; y
- 55 - el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I) es un (alq)acrilamida.

El método de acuerdo con la invención incluye la etapa de someter una mezcla de reacción acuosa a una reacción de polimerización de radicales libres. Usualmente, antes de iniciar la reacción de polimerización de radiales libres, la mezcla de reacción acuosa se prepara de sus componentes (i) e (ii), es decir, a partir del agente dispersante polimérico

catiónico y la composición monomérica.

La preparación de las mezclas de reacción acuosas se conoce por la persona con experiencia. Los componentes pueden agregarse simultánea o consecutivamente. Los componentes pueden agregarse por medios convencionales, por ejemplo, al verter o gotear líquidos, por medio de dosificaciones en polvo, y similares.

En principio, no es necesario que la cantidad total de cada componente se encuentre inicialmente presente cuando se prepara la mezcla de reacción acuosa. Alternativamente, la dispersión parcial de los monómeros puede afectarse al inicio de la polimerización, el resto de los monómeros se agrega como porciones medidas o como una alimentación continua distribuida sobre el curso total de la polimerización. Por ejemplo, únicamente una cierta porción de un componente particular, por ejemplo, únicamente el 70 % en peso del monómero catiónico radicalmente polimerizable, puede emplearse inicialmente, y después de esto, posiblemente en el curso de la reacción de polimerización, el resto de tal componente particular, por ejemplo, se emplea el 30 % en peso residual del monómero catiónico radicalmente polimerizable.

En una modalidad preferida del método de acuerdo con la invención, antes de que la mezcla de reacción acuosa se someta a una polimerización radical una sal soluble en agua se agrega en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción acuosa.

Las sales de amonio, metal alcali y/o metal alcalinotérreo, de preferencia sales de amonio, sodio, potasio, calcio y/o magnesio, pueden utilizarse como sales solubles en agua. Tales sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, de preferencia de un ácido carboxílico orgánico, ácido sulfónico, ácido fosfónico, o un ácido mineral. Las sales solubles en agua de preferencia son sales de un ácido mono-, di-, policarboxílico alifático o aromático, de un ácido hidroxicarboxílico, de preferencia de un ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maléico o ácido benzoico, o ácido sulfúrico, ácido hidrocórico o ácido fosfórico. De preferencia muy particularmente, cloruro de sodio, sulfato de amonio y/o sulfato de sodio se utilizan como sales solubles en agua.

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

Después de que se ha preparado la mezcla de reacción acuosa, ésta se somete a una reacción de polimerización de radicales libres, es decir, la polimerización de la composición monomérica comprende el monómero catiónico radicalmente polimerizable, el monómero no iónico de acuerdo con la fórmula general (I), y el reticulante y los monómeros adicionales opcionalmente presentes en presencia del agente dispersante polimérico catiónico se inicia, produciendo así el copolímero catiónico reticulado dispersado en la dispersión de polímero de agua en agua.

La persona con experiencia sabe cómo polimerizar los monómeros radicalmente en una mezcla de reacción acuosa. Típicamente, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de uno o más iniciadores de polimerización convencionales.

Los radicales pueden formarse, por ejemplo, con la homólisis térmicamente inducida o fotoquímicamente inducida de enlaces simples o reacciones redox.

Ejemplos de iniciadores solubles en agua adecuados incluyen, por ejemplo, 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) dihidrocloruro, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanóico), 2,2'-azobis(2-(imidazolin-2-ilo)propano dihidrocloruro 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 terbutilo, o compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo y 2,2'-azobis-(4-metoxi-2, 4-dimetilvaleronitrilo). Los iniciadores pueden utilizarse ya sea individualmente o en combinaciones y en general en una cantidad de aproximadamente 0,015 a 0,5 % en peso del peso total de la mezcla de reacción acuosa. La persona con experiencia principalmente sabe cómo modificar la cantidad y tipo de iniciador con el fin de modificar las propiedades del producto de polímero resultante, por ejemplo, su peso molecular promedio.

De preferencia, los compuestos azo tales como 2,2'- azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-(imidazolin-2-ilo)propano dihidrocloruro, 2,2'-azobis(2-aminopropano) dihidrocloruro o de preferencia persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, opcionalmente en combinación con un agente de reducción, por ejemplo, una amina o sulfito de sodio, se utilizan como iniciadores de radicales. La cantidad del iniciador, con relación a los monómeros para polimerizarse, generalmente varía de 10^{-3} a 1,0 % en peso, de preferencia de 10^{-2} a 0,1 % en peso. Los iniciadores pueden agregarse completamente o también únicamente en parte al inicio de la polimerización, con una distribución subsecuente de la cantidad residual sobre el curso total de la polimerización. En una modalidad preferida, la polimerización se inicia por medio de un sodioperóxodisulfato y, después de alcanzar la temperatura máxima, continúa con un iniciador azo, tal como 2,2'- azobis(2-(imidazolin-2-ilo)propano dihidrocloruro. Al final de la polimerización, un sistema de iniciador redox de preferencia se agrega con el fin de reducir el contenido de los monómeros residuales.

En otra modalidad ventajosa, una vez que la reacción de polimerización exotérmica se finaliza, es decir, generalmente después de alcanzar la temperatura máxima, el contenido de los monómeros residuales se reduce adicionalmente por la adición subsecuente del iniciador redox.

5 En otra modalidad ventajosa del método de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción acuosa y el agente dispersante polimérico catiónico es adecuada en la reacción de polimerización durante la polimerización. En general, una porción, por ejemplo de 10 a 20 % de los monómeros y el agente dispersante polimérico catiónico, se introduce inicialmente. Siguiendo con la iniciación de polimerización, la distribución mencionada en lo anterior se efectúa, opcionalmente acompañada por la distribución adicional del iniciador de polimerización.

10 Además, también es posible remover agua durante la polimerización y opcionalmente agregar el agente dispersante polimérico catiónico adicional.

15 La temperatura de polimerización generalmente es de 0 a 120 °C, de preferencia de 30 a 90 °C. La temperatura de polimerización puede seleccionarse basándose en la cinética de descomposición del iniciador utilizado.

20 Los tiempos de polimerización son los mismos como aquellos utilizados convencionalmente en la técnica, generalmente de 1,5 a 18 horas y de preferencia de 2 a 6 horas, aunque puede utilizarse tan poco como una hora y media. Sin embargo, intentar una polimerización más rápida durante un período más corto de tiempo crea problemas con la remoción de calor. En este aspecto se prefiere en mayor medida que el medio de polimerización se mezcle bien o de otro modo se agite durante la polimerización.

25 El equipo utilizado para la polimerización simplemente pueden ser reactores estándar tal como el utilizado para las polimerizaciones de aceite en agua o agua en aceite o agua en agua.

La conversión de polimerización o el final de polimerización fácilmente puede detectarse al determinar el contenido de monómeros residuales. Los métodos para este propósito son comunes para aquellos con experiencia en la técnica (por ejemplo, HPLC).

30 La polimerización de preferencia se lleva a cabo de manera que el sistema se purga con un gas inerte y se polimeriza bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno.

35 Después de la polimerización, puede ser ventajoso enfriar la mezcla de reacción acuosa antes de agregar opcionalmente más aditivos, tales como sales o ácidos, a la dispersión, de preferencia con agitación.

Para reducir el contenido monomérico residual, también es posible incrementar 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.

40 Los destructores de monómeros residuales dentro del significado de la invención son sustancias que modifican los monómeros polimerizables por medio de una reacción química de tal modo que ya no son polimerizables, de modo que dentro del significado de la invención ya no son monómeros. Las sustancias que reaccionan con el doble enlace presentes en los monómeros y/o sustancias que pueden iniciar una polimerización más extensa pueden utilizarse para este propósito. Como destructores de monómeros residuales que reaccionan con el doble enlace, los agentes de reducción, por ejemplo, pueden utilizarse, de preferencia sustancias del grupo de ácidos y sales neutras de ácidos derivados de sulfuro que tienen un número de oxidación menor que VI, de preferencia ditionita de sodio, tiosulfato de sodio, sulfito de sodio o disulfito de sodio, y/o sustancias que tienen un grupo de sulfuro ácido, de preferencia sulfuro ácido de sodio o compuestos del grupo de tioles, de preferencia mercaptoetanol, dodecil mercaptano, ácido tiopropiónico o sales del ácido tiopropiónico o ácido tiopropansulfónico o sales del ácido tiopropansulfónico, y/o sustancias del grupo de aminas, de preferencia del grupo de aminas con volatilidad baja, de preferencia diisopropanolamina, o aminoetil etanolamina, y/o sustancias del grupo que comprenden sales de Bunte, ácido sulfínico de formamidina, dióxido de sulfuro, soluciones acuosas y orgánicas de dióxido de sulfuro o tiourea.

45 50 De preferencia, la dispersión de polímero de agua en agua tiene un contenido residual de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados de un máximo de 5.000 ppm, de mayor preferencia un máximo de 2.500 ppm, aún de mayor preferencia un máximo de 1.000 ppm, incluso de mayor preferencia un máximo de 800 ppm, de mucho mayor preferencia un máximo de 600 ppm y en particular un máximo de 400 ppm.

55 60 De preferencia, la dispersión de polímero de agua en agua tiene un contenido residual de monómeros no iónicos de acuerdo con la fórmula general (I) de un máximo de 5,000 ppm, de mayor preferencia un máximo de 2,500 ppm, aún de mayor preferencia un máximo de 1,000 ppm, incluso de mayor preferencia un máximo de 800 ppm, de mucho mayor preferencia un máximo de 600 ppm y en particular un máximo de 400 ppm.

65 La reacción de polimerización transforma la mezcla de reacción acuosa en una dispersión de polímero de agua en agua.

Después de la reacción de polimerización, la dispersión de polímero de agua en agua resultante puede destilarse para reducir el contenido del disolvente.

5 En una modalidad preferida del método de acuerdo con la invención, se agrega ácido después de la polimerización en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción acuosa. Los ácidos orgánicos solubles en agua y/o ácidos inorgánicos pueden encontrarse presentes. Más específicamente, los ácidos solubles en agua orgánicos adecuados son ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, de preferencia ácidos mono-, di-, policarboxílicos alifáticos o aromáticos y/o ácidos hidroxicarboxílicos, de preferencia ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido benzoico, especialmente de preferencia ácido cítrico, ácido adípico, y/o ácido benzoico. Los ácidos inorgánicos adecuados son ácidos minerales solubles en agua, de preferencia ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Muy particularmente se prefiere el ácido cítrico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico.

15 De preferencia, la mezcla de reacción acuosa contiene 0,5 a 5,0 % en peso de al menos un ácido y/o 0,5 a 5,0 % en peso de al menos una sal, el contenido general de ácido y sal de preferencia asciende a 5,0 % en peso, basándose el peso total de las dispersión. De preferencia, cuando se presenta la sal así como el ácido, el anión de la sal difiere de la naturaleza química del ácido, es decir, cuando el ácido es ácido cítrico, la sal no es una sal de ácido cítrico.

20 Un aspecto adicional de la invención se relaciona con una dispersión de polímero de agua en agua que comprende agua, un agente dispersante polimérico catiónico y un copolímero catiónico reticulado.

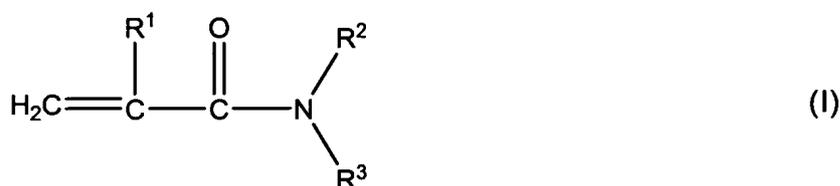
La dispersión de polímero de agua en agua comprende

25 (i) un agente dispersante polimérico catiónico y

(ii) un copolímero catiónico reticulado derivado de

una composición monomérica que contiene

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



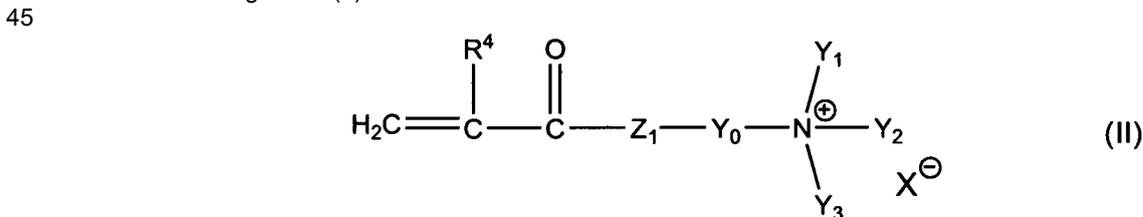
35 donde

R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y

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

40 basándose en el peso total de los monómeros;

b) al menos 5 % en peso, de preferencia al menos 20 % en peso, de un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II)



45 donde

50 R⁴ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₃;

Z₁ significa O o NR⁵ con R⁵ siendo hidrógeno o alquilo de C₁-C₃;

Y₀ significa alquileno de C₂-C₆ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

Y₁, Y₂ e Y₃, independientemente uno del otro, significan alquilo de C₃-C₆; y

X[⊖] significa alógeno, pseudo-alógeno, acetato o SO₄CH₃;

basándose en el peso total de los monómeros;

c) de 0,0001 a 1,25 % en peso, de preferencia de uno o más reticulantes etilénicamente insaturados, basándose en el peso total de los monómeros;

d) opcionalmente, monómeros adicionales etilénicamente insaturados;

donde la composición de monómero no contine ningún monómero hidrófobo.

De preferencia, la dispersión de polímero de agua en agua se puede obtener por medio del método de acuerdo con la invención descrita anteriormente.

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

En una modalidad preferida de la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención, el peso molecular promedio en peso M_w del copolímero catiónico reticulado es mayor que el peso molecular promedio en peso M_w del agente dispersante polimérico catiónico. La persona con experiencia sabe cómo medir e influenciar el peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico reticulado, por ejemplo, al modificar la concentración de iniciador, la adición de los agentes de transferencia de cadena, y similares. De preferencia, el peso molecular promedio en peso se determina por la cromatografía de permeación de gel (GPC), de preferencia utilizando 1,5 % de ácido fórmico como eluyente contra estándares de pululano o mediciones reológicas.

De preferencia, el copolímero catiónico reticulado muestra un grado de polimerización de al menos 90 %, de mayor preferencia al menos 95 %, aún de mayor preferencia al menos 99 %, incluso de mayor preferencia al menos 99,9 %, de mucho mayor preferencia al menos 99,95 % y en particular al menos 99,99 %.

De preferencia, el peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico reticulado es al menos $1,000,000 \text{ g mol}^{-1}$, de mayor preferencia al menos $1,250,000 \text{ g mol}^{-1}$, aún de mayor preferencia al menos $1,500,000 \text{ g mol}^{-1}$, incluso de mayor preferencia al menos $1,750,000 \text{ g mol}^{-1}$, de mucho mayor preferencia al menos $2,000,000 \text{ g mol}^{-1}$ y en particular al menos $2,500,000 \text{ g mol}^{-1}$.

De preferencia, la dispersividad de peso molecular M_w/M_n del copolímero catiónico reticulado se encuentra dentro del margen de 1,0 a 4,0, de mayor preferencia 1,5 a 3,5 y en particular 1,8 a 3,2. En una modalidad preferida, M_w/M_n se encuentra dentro del margen de $2,7 \pm 0,7$, de mayor preferencia $2,7 \pm 0,5$, aún de mayor preferencia $2,7 \pm 0,4$, incluso de mayor preferencia $2,7 \pm 0,3$, de mucho mayor preferencia $2,7 \pm 0,2$ y en particular $2,7 \pm 0,1$.

De preferencia, el contenido del copolímero catiónico reticulado se encuentra dentro del margen de 0,1 a 90 % en peso, de mayor preferencia 1,0 a 80 % en peso, aún de mayor preferencia 2,5 a 70 % en peso, incluso de mayor preferencia 5,0 a 60 % en peso, de mucho mayor preferencia 10 a 40 % en peso y en particular 15 a 25 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión de polímero de agua en agua.

De preferencia, el contenido de polímero general, es decir, el contenido del copolímero catiónico reticulado y agente dispersante polimérico, se encuentra dentro del margen de 40 ± 20 % en peso, de mayor preferencia 40 ± 15 % en peso, aún de mayor preferencia 40 ± 15 % en peso, y de mucho mayor preferencia 40 ± 5 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión. En una modalidad preferida, el contenido de polímero general es al menos 36 % en peso, de mayor preferencia al menos 37 % en peso, aún de mayor preferencia al menos 38 % en peso, de mucho mayor preferencia al menos 39 % en peso, de mucho mayor preferencia al menos 40 % en peso y en particular dentro del margen de 40 a 45 % en peso.

En una modalidad preferida, la relación de peso relativo del copolímero catiónico reticulado con el agente dispersante polimérico catiónico se encuentra dentro del margen de 10:1 a 0,1:1, de mayor preferencia 9:1 a 0,25:1, aún de mayor preferencia 8:1 a 0,5:1, incluso de mayor preferencia 7:1 a 1:1, de mucho mayor preferencia 6:1 a 2:1 y en particular 5:1 a 3:1. En otra modalidad preferida, la relación de peso relativo del copolímero catiónico reticulado al agente dispersante polimérico catiónico se encuentra dentro del margen de 9:1 a 0,05:1, de mayor preferencia 7:1 a 0,1:1, aún de mayor preferencia 5:1 a 0,3:1, incluso de mayor preferencia 3:1 a 0,5:1, de mucho mayor preferencia 2:1 a 1:1 y en particular 1,5:1 a 1,2:1. De preferencia, la relación de peso relativo del copolímero catiónico reticulado:agente dispersante polimérico catiónico es $> 1:1$.

De preferencia, el peso molecular promedio en peso M_w de la mezcla de polímero presente en la dispersión de polímero de agua en agua, comprende copolímero catiónico reticulado y el agente dispersante polimérico catiónico, se encuentra en un margen por encima de $1,5 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$, como medido de acuerdo con el método de GPC.

De preferencia, la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención tiene

- una viscosidad de solución (de acuerdo con Brookfield) dentro del margen de 500 a 5,000 mPas, de mayor preferencia 800 a 3,000 mPas, aún de mayor preferencia 1,000 a 2,500 mPas, de mucho mayor preferencia 1,200 a 2,000 mPas y en particular 1,400 a 1,800 mPas; y/o
- 5 - una viscosidad de producto dentro del margen de 1.000 a 50,000 mPas, de mayor preferencia 5,000 a 30,000 mPas, aún de mayor preferencia 8,000 a 25,000 mPas, de mucho mayor preferencia 10,000 a 20,000 mPas y en particular 12,000 a 19,000 mPas; y/o
- 10 - una viscosidad de sal dentro del margen de 300 a 1.000 mPas, de mayor preferencia 350 a 900 mPas, aún de mayor preferencia 400 a 850 mPas, de mucho mayor preferencia 450 a 800 mPas y en particular 500 a 750 mPas.

De preferencia, la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención muestra un valor de tangente delta a 0,005 Hz (0,00464 Hz) en 0,5 % en peso de solución a 25 °C dentro del margen de 4,0 a 12,0, de mayor preferencia 4,5 a 10,0, de mucho mayor preferencia 5,0 a 9,0.

15 La tangente delta es una medida de viscoelasticidad. El valor de tangente delta es la relación del coeficiente (viscoso) de pérdida G" con el coeficiente (elástico) de almacenamiento G' dentro del sistema. Las mediciones G' y G" se registran y utilizan para calcular los valores de tangente delta (G"/G'). Por una parte, en la tensión equivalente, los materiales con un valor de tangente delta menor (<1) y un valor mayor G' se fuerzan o deforman menos, mostrando así una estructura asociada más fuerte. Estos materiales son estables mecánicamente y no se relajan dentro de un intervalo de tiempo o en la frecuencia de la medición. Tales materiales de este modo son más elásticos. Por otra parte, en la tensión equivalente, los materiales con un valor de tangente delta mayor (>1) y un valor mayor G" muestran un tipo de viscosidad de respuesta y la tensión de la muestra permitirá que un polímero lineal se relaja en una frecuencia baja. Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando varía la longitud de cadena de la porción hidrófoba del monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula (I) ($=R^2$), el valor de tangente delta de la dispersión de polímero de agua en agua puede disminuirse. En otras palabras, la viscoelasticidad del sistema puede activarse por la naturaleza química del monómero hidrófobo.

30 La persona con experiencia sabe cómo determinar el valor de tangente delta. De preferencia, el valor de tangente delta a 0,005 Hz se obtiene utilizando un reómetro en modo de oscilación sobre una solución acuosa de 0,5 % en peso de polímero en agua desionizada después de agitarse durante dos horas.

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

40 El contenido de agua de la dispersión de polímero de agua en agua puede ser como está después de la polimerización *in situ*. En una modalidad preferida, sin embargo, el contenido de agua se reduce, por ejemplo, al vaporizar una porción del agua.

45 En una modalidad preferida, el contenido de agua de la dispersión de polímero de agua en agua se encuentra dentro del margen de 40±25 % en peso, de mayor preferencia 40±20 % en peso, aún de mayor preferencia 40±15 % en peso, incluso de mayor preferencia 40±10 % en peso, de mucho mayor preferencia 40±7,5 % en peso y en particular 40±5 % en peso. En otra modalidad preferida, el contenido de agua de la dispersión de polímero de agua en agua se encuentra dentro del margen de 50±25 % en peso, de mayor preferencia 50±20 % en peso, aún de mayor preferencia 50±15 % en peso, incluso de mayor preferencia 50±10 % en peso, de mucho mayor preferencia 50±7,5 % en peso y en particular 50±5 % en peso. En aún otra modalidad preferida, el contenido de agua de la dispersión de polímero de agua en agua se encuentra dentro del margen de 60±25 % en peso, de mayor preferencia 60±20 % en peso, aún de mayor preferencia 60±15 % en peso, incluso de mayor preferencia 60±10 % en peso, de mucho mayor preferencia 60±7,5 % en peso y en particular 60±5 % en peso. En aún otra modalidad preferida, el contenido de agua de la dispersión de polímero de agua en agua se encuentra dentro del margen de 63±20 % en peso, de mayor preferencia 63±15 % en peso, aún de mayor preferencia 63±10 % en peso, incluso de mayor preferencia 63±7 % en peso, de mucho mayor preferencia 63±5 % en peso y en particular 63±3 % en peso. En una modalidad preferida particular, el contenido de agua de la dispersión de polímero de agua en agua es de un máximo de 80 % en peso, de mayor preferencia un máximo de 75 % en peso, aún de mayor preferencia un máximo de 72 % en peso, incluso de mayor preferencia un máximo de 70 % en peso, de mucho mayor preferencia un máximo de 68 % en peso y en particular un máximo de 67 % en peso.

60 En una modalidad preferida, el contenido de polímero general de las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención es al menos 2 0 % en peso, de mayor preferencia al menos 30 % en peso, aún de mayor preferencia al menos 35 % en peso, incluso de mayor preferencia al menos 40 % en peso, de mucho mayor preferencia dentro del margen de 45 % en peso a 65 % en peso y en particular de 50 % en peso a 60 % en peso, basándose en el peso total de las dispersiones de polímero de agua en agua. En otra modalidad preferida, el contenido de polímero general de las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención es al menos 10 % en peso, de mayor preferencia al menos 15 % en peso, aún de mayor preferencia al menos 20 % en peso, incluso de mayor preferencia al menos 25 % en peso, de mucho mayor preferencia dentro del margen de 25 % en peso a 45 % en

peso y en particular de 30 % en peso a 40 % en peso, basándose en el peso total de las dispersiones de polímero de agua en agua.

5 En una modalidad preferida particular, el contenido de polímero general de las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención se encuentra cerca del límite de saturación, es decir, cerca de la concentración limitante más allá de la cual no puede dispersarse ningún polímero adicional (en condiciones ambientales y sin agregar emulsificadores adicionales). De preferencia, el contenido de polímero general de la dispersión de polímero de agua en agua es al menos 50 % de la concentración limitante, de mayor preferencia al menos 60 %, aún de mayor preferencia al menos 70 %, incluso de mayor preferencia al menos 80 %, de mucho mayor preferencia al menos 85 % y en particular al menos 90 % de la concentración limitante. La persona con experiencia sabe cómo determinar la concentración limitante de una dispersión de polímero de agua en agua en condiciones ambientales.

15 De este modo, en otras palabras, el contenido de agua de las dispersiones de polímero de agua en agua de preferencia se encuentra cerca del límite de saturación. Las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención pueden comercializarse como concentrados estables que se diluyen antes de la aplicación individual. La provisión como concentrados reduce los costos de envío y mejora el rendimiento de manejo. Sorprendentemente, se ha encontrado que la polimerización *in situ* de los monómeros que forman el copolímero catiónico reticulado en presencia del agente dispersante polimérico catiónico puede realizarse en concentraciones monoméricas comparativamente altas (es decir, a un contenido de agua comparativamente bajo) y de este modo, la dispersión de polímero de agua en agua altamente concentrada se obtiene sin requerir las etapas de concentración, tales como evaporar cantidades sustanciales de exceso de agua al vacío a temperatura elevada.

25 Opcionalmente, las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención además pueden contener componentes convencionales, por ejemplo, en forma de ácidos y/o sales solubles en agua o solubles en aceite. El ácido de preferencia se presenta 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 general, y el ácido y la sal tomados juntos de preferencia se presentan en cantidades de un máximo de 5 % en peso, de preferencia un máximo de 4 % en peso, con relación al peso total de la dispersión.

30 De preferencia, la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención contiene de 0,5 a 5,0 % en peso de al menos un ácido y/o 0,5 a 5,0 % en peso de al menos una sal, el contenido general del ácido y sal asciende a 5,0 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión.

Tales componentes convencionales adicionales pueden agregarse antes, durante o después de la polimerización.

35 De preferencia, la conductividad eléctrica de la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención a 20 °C es al menos de $1,0 \Omega^{-1}m^{-1}$, de mayor preferencia al menos $2,5 \Omega^{-1}m^{-1}$, aún de mayor preferencia al menos $5,0 \Omega^{-1}m^{-1}$, incluso de mayor preferencia dentro del margen de $5,0$ a $80 \Omega^{-1}m^{-1}$, de mucho mayor preferencia dentro del margen de $7,5$ a $7,0 \Omega^{-1}m^{-1}$, y en particular dentro del margen de 10 a $60 \Omega^{-1}m^{-1}$.

40 Además, las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención pueden contener alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o productos de reacción de los mismos con aminas grasas en cantidades de hasta 30 % en peso, de preferencia de hasta 15 % en peso, y de mayor preferencia de hasta 10 % en peso con relación al agente dispersante polimérico catiónico. Más específicamente, en este contexto son adecuados los polialquilenglicoles, de preferencia polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloque de óxidos de propileno/etileno, con pesos moleculares de 50 a 50,000, de preferencia 1,500 a 30,000, alcoholes polifuncionales con peso molecular bajo tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritritol y/o sorbitol como alcoholes solubles en agua polifuncionales y/o productos de reacción de los mismos con aminas grasas que tienen C₅-C₂₂ en los residuos de alquilo o alquileno.

50 Los alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o productos de reacción de los mismos con aminas grasas pueden agregarse antes, durante o después de la polimerización.

55 Las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención son estables en almacenamiento, es decir, no se observa sedimentación sustancial de los ingredientes con el almacenamiento bajo condiciones ambientales durante varios días. Cuando la sedimentación provoca un cambio del valor de opacidad de la dispersión de polímero de agua en agua, la estabilidad en almacenamiento puede expresarse en términos de una disminución del valor de opacidad con el almacenamiento. Los métodos ópticos adecuados para medir el valor de opacidad se conocen por la persona con experiencia ordinaria. De preferencia, el valor de opacidad de la dispersión de polímero de agua en agua no cambia más del 2,5 %, de mayor preferencia no más del 20 %, aún de mayor preferencia no más del 15 %, incluso de mayor preferencia no más del 10 %, de mucho mayor preferencia no más del 7,5 % y en particular no más del 5 % después del almacenamiento durante 28 días bajo condiciones ambientales.

65 De preferencia, las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención son ácidas, es decir, tienen un valor de pH debajo de 7,0, de mayor preferencia debajo de 6,5, aún de mayor preferencia debajo de 6,0, incluso de mayor preferencia debajo de 5,5, de mucho mayor preferencia debajo de 5,0 y en particular debajo de 4,5.

Las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención tienen diversas ventajas sobre las dispersiones convencionales de polímero de agua en agua, por ejemplo:

- 5 - los copolímeros catiónicos reticulados que tienen un peso molecular mayor pueden obtenerse resultando *inter alia* en propiedades reológicas mejoradas de las dispersiones de polímero de agua en agua;
- 10 - las viscosidades de producto y la resistencia de la sal son extremadamente elevadas - estas propiedades particularmente se desean para la recuperación de aceite mejorada o en máquinas de papel con circuito de agua cerrado; productos que tienen viscosidades elevadas de producto muestran una tendencia disminuida a la estratificación;
- 15 - la relación molar de los monómeros iónicos con los monómeros no iónicos en el agente dispersante polimérico catiónico y/o el copolímero catiónico reticulado puede variar dentro de amplios límites sin deteriorar significativamente las propiedades esenciales de las dispersiones de polímero de agua en agua;
- 20 - la química del agente dispersante polimérico catiónico es sustancialmente independiente de la química del copolímero catiónico reticulado; y
- las propiedades ventajosas de las dispersiones de polímero de agua en agua se mantienen bajo condiciones de esfuerzo cortante.

25 Las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención son útiles como aditivos en procesos de separación de sólidos/líquidos, por ejemplo, como floculantes en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos; como espesantes; o como agentes de retención o auxiliar de drenaje, por ejemplo, en la fabricación de papel/retención en papel; o desecación de lodo en plantas de aguas residuales o recuperación de aceite. Esto muestra un rendimiento de aplicación mejorado, especialmente con respecto a la retención de cenizas en retención y desecación de papel, particularmente bajo condiciones de esfuerzo cortante. Las dispersiones de polímero de agua en agua obtenibles de acuerdo con la invención tienen la ventaja inesperada de ser excelentes auxiliares en la fabricación de papel, particularmente útil como agentes de retención y desecación en la fabricación de papel.

30 Un aspecto adicional de la invención se relaciona con el uso de la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención como floculante (agente de floculación), de preferencia en la fabricación de papel, de preferencia como auxiliar de retención y/o auxiliar de drenaje, o como espesante o en recuperación de aceite, o como control de contaminantes o como auxiliar de resistencia de secado.

35 En este aspecto, "el control de contaminantes" de preferencia se refiere a los contaminantes que típicamente se presentan en la fabricación de papel incluyendo operación de fabricación de pulpa y papel, tal como control de materias primas de la máquina, por ejemplo, control de contaminantes orgánicos y control de incrustaciones inorgánicas: optimización de la sección de prensado, por ejemplo, control de contaminantes del rodillo de prensado, control de adhesión del rodillo de prensado, acondicionamiento/limpieza de la malla de prensado o pasivación de la malla de prensado; pasivación de la sección del secador, por ejemplo, control de contaminantes del cilindro secador o control de contaminantes de la malla del secador.

40 En este aspecto, el "auxiliar de resistencia al secado" de preferencia también se refiere a la tecnología de papel.

45 Un aspecto adicional de la invención se relaciona con un proceso para la fabricación de papel, cartón o cartulina, el proceso comprende la etapa de (ii) agregar la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención a una suspensión celulósica acuosa. De preferencia, el proceso además comprende la etapa de (i) agregar un agente dispersante polimérico catiónico adicional a la suspensión celulósica, en donde la etapa (i) de preferencia se realiza antes de la etapa (ii).

50 De preferencia, el proceso de acuerdo con la invención se realiza en una máquina de papel que tiene un circuito de agua cerrado. Sorprendentemente, se ha encontrado que la alta resistencia de la sal de las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención particularmente es ventajosa cuando el agua de proceso de la máquina se recicla, por ejemplo, por razones económicas y/o ecológicas. De este modo, cuando el agua reciclada ya contiene una cierta cantidad de sal, ésta no provoca inmediatamente la precipitación del polímero a partir de la dispersión de polímero de agua en agua.

55 La capacidad salina de la dispersión de polímero de agua en agua es lo suficientemente alta para que el agua de proceso pueda reciclarse de manera repetida sin deteriorar significativamente el rendimiento de la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención.

60 De preferencia, el proceso para la fabricación de papel comprende formar una suspensión celulósica, flocular la suspensión, someter a esfuerzo cortante opcional y mecánicamente la suspensión y reflocular opcionalmente la suspensión, drenar la suspensión sobre un tamiz para formar una hoja y después secar la hoja, en donde la suspensión se flocula y/o reflocula al introducir la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención.

Sorprendentemente, se ha encontrado que las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención proporcionan rendimiento mejorado en términos de retención mejorada, particularmente bajo condiciones de esfuerzo cortante, y aún mantener un buen drenaje y rendimiento de formación. Las dispersiones de polímero de agua en agua flocculan las fibras celulósicas y otros componentes de la materia prima para fabricar papel celulósico de forma más eficiente induciendo así mejoras en la retención.

En el proceso de fabricación de papel de acuerdo con la invención, la dispersión de polímero de agua en agua puede agregarse al materia prima para fabricación de papel como el único agente de tratamiento en el proceso de fabricación de papel, aunque de preferencia la dispersión de polímero de agua en agua puede agregarse como parte de un sistema floculante de multicomponente en el que la suspensión celulósica se floccula y después se refloccula.

En un aspecto de la invención, la suspensión celulósica se floccula mediante la dispersión de polímero de agua en agua (agente de floculación) y después la suspensión celulósica se refloccula mediante una adición más de la dispersión de polímero de agua en agua (agente de refloculación) o alternativamente, por otro material de floculación (agente de refloculación). Opcionalmente, los flóculos formados se degradan antes de reflocularse, por ejemplo, al aplicar una cizalla mecánica. Por ejemplo, esto puede ser pasando la suspensión celulósica flocculada a través de uno o más fases de esfuerzo cortante tal como un tamiz de centrifugado o una bomba de ventilación, etc.

En una forma alternativa de la invención, la suspensión celulósica se floccula al introducir un material de floculación (agente de floculación) y la suspensión celulósica se refloccula al introducir la dispersión de polímero de agua en agua (agente de refloculación). Opcionalmente, los flóculos se degradan antes de la refloculación.

La suspensión celulósica puede floccularse al introducir el agente de floculación en la suspensión en cualquier punto de adición adecuado. Por ejemplo, esto puede ser antes de una de las fases de bombeo o posterior al tamiz de centrifugado o incluso después del tamiz de centrifugado. La suspensión celulósica entonces puede reflocularse en cualquier punto adecuado después de que se ha flocculado. El agente de floculación y el agente de refloculación pueden agregarse en cercanía, por ejemplo, sin fase de esfuerzo cortante entre las adiciones. De preferencia, existe al menos una fase de esfuerzo cortante (de preferencia se selecciona de las fases de limpiado, bombeo y mezclado) que separa la adición del agente de floculación y el agente de refloculación. De manera deseable, cuando el agente de floculación se aplica antes de una fase de esfuerzo cortante, por ejemplo, una bomba de ventilación o el tamiz de centrifugado, el agente de refloculación puede agregarse después de esa fase de esfuerzo cortante. Esto puede ser inmediatamente después de la fase de esfuerzo cortante o de manera usual mucho después. De este modo, el agente de floculación puede agregarse antes de una bomba de ventilación el agente de refloculación puede agregarse después del tamiz de centrifugado.

Por consiguiente, la dispersión de polímero de agua en agua se agrega como el agente de floculación y/o como el agente de refloculación.

De manera deseable, la dispersión de polímero de agua en agua puede agregarse a la materia prima en una dosis de 5 a 5,000 ppm, de mayor preferencia de 50 a 2,500 ppm, de mucho mayor preferencia de 200 a 1,500 ppm, basándose en el contenido de sólidos.

Cuando la dispersión de polímero de agua en agua se utiliza en un proceso de fabricación de papel como parte de un sistema de floculación de multicomponente, puede agregarse como el agente de floculación y/o agente de refloculación. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el sistema de floculación de multicomponente comprende la dispersión de polímero de agua en agua y un material de floculación diferente. Este material de floculación puede ser cualquiera del grupo que consiste de polímeros solubles en agua, microcuentas poliméricas insolubles en agua, polisacáridos crudos particulares y materiales inorgánicos. Los materiales de floculación adecuados incluyen materiales inorgánicos tales como materiales silíceos, alumbre, clorhidrato de aluminio y cloruro de polialuminio.

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

El material de floculación puede ser un material silíceo el cual tiene la forma de una composición de micropartícula aniónica. Los materiales silíceos incluyen partículas de sílice, sílice coloidal, microgeles de sílice, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, borosilicatos, polialuminosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas y arcillas. Las arcillas de preferencia son arcillas de dilatación, por ejemplo, típicamente pueden ser una arcilla de tipo bentonita. Las arcillas preferidas son dilatables en agua e incluyen arcillas que naturalmente pueden dilatarse en agua o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo, por intercambio iónico para volverlas dilatables en agua. Arcillas dilatables en agua adecuadas incluyen pero no se limitan a arcillas que a menudo se denominan como hectorita, esmectitas, montmorilonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas y sepiolitas.

Alternativamente, el material de floculación es una sílice coloidal, seleccionado de los polisilicatos y polialuminosilicatos. Éste incluye microgeles polisilícicos en polipartículas con un área de superficie mayor de 1,000 m²/g, por ejemplo, microgeles de silicato de polialuminio en polipartículas solubles en agua o ácido polisilícico aluminato. Además, el material de floculación puede ser un ácido silícico coloidal.

El material de floculación también puede ser un borosilicato coloidal. El borosilicato coloidal puede prepararse al poner en contacto una solución acuosa diluida de un silicato de metal álcali con una resina de intercambio catiónico para producir un ácido silícico y después formar un gel al mezclar en conjunto una solución acuosa diluida de un borato de metal álcali con un hidróxido de metal álcali para formar una solución acuosa que contenga de 0,01 a 30 % de B₂O₃, teniendo un pH de 7 a 10,5.

La suspensión de materia prima celulósica puede comprender una carga. La carga puede ser cualquiera de los materiales de carga utilizados tradicionalmente. Por ejemplo, la carga puede ser una arcilla tal como caolín, o la carga puede ser un carbonato de calcio el cual podría ser un carbonato de calcio molido o en particular un carbonato de calcio precipitado, o puede preferirse utilizar dióxido de titanio como el material de carga. Ejemplos de otros materiales de carga también incluyen cargas poliméricas sintéticas. La materia primera para fabricación de papel puede comprender cualquier cantidad adecuada de carga. Generalmente, la suspensión celulósica comprende al menos 5 % en peso de material de carga. Típicamente la cantidad de la carga será de hasta 40 % o más, de preferencia entre 10 % y 40 % de carga.

El material de floculación utilizado junto con la dispersión de polímero de agua en agua, puede ser un polímero soluble en agua ramificado aniónico, no iónico, catiónico o anfotérico que se ha formado a partir de una mezcla de monómero o monómero insaturado etilénicamente soluble en agua. Por ejemplo, el polímero soluble en agua ramificado puede mostrar a) una viscosidad intrínseca por encima de 1,5 dl/g y/o viscosidad salina de Brookfield por encima de aproximadamente 2,0 mPas.

Alternativamente, el material de floculación utilizado junto con la dispersión de polímero de agua en agua incluye micropartículas poliméricas aniónicas o anfotéricas reticuladas.

Un proceso particularmente preferido emplea un sistema de floculación de múlticomponente que comprende como agente de floculación la dispersión de polímero de agua en agua y después como agente de refloculación un material de floculación aniónico. El material de floculación aniónico incluye materiales silíceos tales como sílices en micropartículas, polisilicatos, microcuentas poliméricas aniónicas, y polímeros aniónicos solubles en agua, que incluyen polímeros solubles en agua tanto lineales como ramificados.

En una modalidad particularmente preferida del proceso para la fabricación de papel, un agente dispersante polimérico catiónico adicional se agrega a la suspensión celulósica, de preferencia antes de introducir la dispersión de polímero de agua en agua, es decir, el punto de alimentación del agente dispersante polimérico catiónico se localiza de preferencia "corriente arriba" en la máquina de papel respecto al punto de alimentación de la dispersión de polímero de agua en agua. El punto de alimentación del agente dispersante polimérico catiónico adicional, por ejemplo, puede ser antes de una de las fases de bombeo o posterior al tamiz de centrifugado. El agente dispersante polimérico catiónico adicional y la dispersión de polímero de agua en agua pueden agregarse en cercanía, por ejemplo, sin fase de esfuerzo cortante entre las adiciones.

El agente dispersante adicional puede ser idéntico en estructura y/o distribución de peso molecular al agente dispersante polimérico catiónico que se encuentra presente en la dispersión de polímero de agua en agua y en presencia de la reacción de polimerización *in situ* de la cual se realiza. De preferencia, sin embargo, el agente dispersante polimérico catiónico adicional difiere del agente dispersante polimérico catiónico que se encuentra presente en la dispersión de polímero de agua en agua. Las modalidades preferidas del agente dispersante polimérico catiónico descritas en lo anterior junto con la dispersión de polímero de agua en agua también aplican al agente dispersante polimérico catiónico adicional que de preferencia se emplea adicionalmente en el proceso para la fabricación de papel.

De preferencia, el agente dispersante polimérico catiónico adicional se deriva (se sintetiza) a partir de

- 30 a 100 % en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquilamonio, haluros de (alq)acrilolioxialquiltrialquilamonio, haluros de alquenaltrialquilamonio y/o haluros de dialquenildialquilamonio; y de 0 a 70 % en peso de co- monómeros no iónicos; o
- una copolimerización de epíclorohidrina y dialquilamina.

Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando se emplea la dispersión de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención como agente de floculación en un sistema de doble floculación, excelente retención y rendimiento de drenaje, respectivamente, puede combinarse con buena formación. Usualmente, el rendimiento de retención/drenaje y el rendimiento de formación se antagonizan entre sí, aunque sorprendentemente, las propiedades de las dispersiones de polímero de agua en agua de acuerdo con la invención son ventajosas en ambos aspectos. Las dispersiones de

polímero de agua en agua muestran una retención de cenizas significativamente mejorada, la cual es una medida bien establecida para el rendimiento de retención y drenaje.

Ejemplos

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

Preparación del polímero dispersante catiónico (homo DIMAPA cuat.)

10 Primeramente, 628 g de agua, 1375 g de DIMAPA cuat. (60 % en peso) y 10 g de ácido sulfúrico (50 % en peso) se pesaron en un recipiente de 3 L. Después, la solución de monómero se activó con nitrógeno durante 30 minutos por agitación. Por consiguiente, la solución acuosa se calentó a 65 °C y se agregaron mercaptoetanol y VA-044 a la solución. Después de alcanzar t_{max} , una porción adicional del iniciador se proporcionó al producto para que se calcinara el monómero residual. Ahora el producto se agitó durante 2 h a 85 °C. Después de eso, el producto final se enfrió a 30 °C.

Preparación de la dispersión acuosa

20 Primeramente, 267 g de acrilamida (50 % en peso), 2 g de Versenex 80 (5 % en peso), 56 g de ADAME cuat. (80 % en peso), 341 g de agua, 8 g de sulfato de amonio, 316 g del polímero dispersante catiónico y diversas cantidades de reticulante (como solución al 1 % en peso) se llenó en un recipiente de reacción de vidrio de 2 L equipado con un agitador de ancla, termómetro y una pantalla de torque y se homogenizó por agitación. Después, la solución de monómero se encendió con nitrógeno durante 30 minutos al agitar a 200 rpm. Subsiguientemente, la solución acuosa se calentó a 35 °C y el sistema de iniciador se agregó (paquete de iniciador redox) en el recipiente. Después de alcanzar t_{max} , 3g de V-50 (10 % en peso) se agregó por agitación para reducir el contenido de monómeros. Después de algunos minutos, se agregó ácido cítrico por agitación y el producto final se enfrió a 30 °C.

muestra	reticulante	cantidad del reticulante [ppm]	viscosidad del producto* [mPas]	viscosidad de la sal* [mPas]
<i>estándar</i>	-	0	6000	240
1A	trialilamina	2,5	5900	260
2A	trialilamina	20	6200	280
3A	trialilamina	40	6300	340
4A	trialilamina	60	6700	410
1B	diacrilato de PEG	2,5	8500	300
2B	diacrilato de PEG	5	7000	350
3B	diacrilato de PEG	7,5	6400	360
4B	diacrilato de PEG	10	7000	340
1C	bisacrilamida de N,N'-metileno	0	8700	300
2C	bisacrilamida de N,N'-metileno	5	4900	300
3C	bisacrilamida de N, N'-metileno	7,5	6700	280
4C	bisacrilamida de N,N'-metileno	10	39600	100
1D	pentaacrilato de dipentaeritritol	2,5	8700	300
2D	pentaacrilato de dipentaeritritol	5	4900	300
3D	pentaacrilato de dipentaeritritol	7,5	6700	280
4D	pentaacrilato de dipentaeritritol	10	39600	100
1E	N-hidroximetilacrilamida	25	22600	380
2E	N-hidroximetilacrilamida	50	23000	460
3E	N-hidroximetilacrilamida	100	23200	250

*medido mediante viscosímetro de Brookfield

Preparación de dispersión acuosa de alto peso molecular (HMW)

5 Primeramente, 190 g de acrilamida (50 % en peso), 2 g Versenex 80 (5 % en peso), 120 g de ADAME cuat (80 % en peso), 310 g de agua, 10 g de sulfato de amonio, 360 g de polímero de agente dispersante catiónico y varias cantidades de reticulante (como solución al 1 % en peso) se llenaron en un recipiente de reacción de vidrio de 2 L equipado con un agitador de ancla, termómetro y una pantalla de torque y se homogenizó por agitación. Después, la solución de monómero se activó con nitrógeno durante 30 minutos por agitación a 200 rpm. Por consiguiente, la solución acuosa se calentó a 35 °C y el sistema de iniciador que consiste de un paquete de iniciador redox y un iniciador azo se agregaron al recipiente. Después de alcanzar $t_{máx}$, se agregó 4 g de V-50 (10 % en peso) por agitación para reducir el contenido de monómero. Después de algunos minutos se agregó ácido cítrico por agitación y el producto final se enfrió a 30 °C.

muestra	reticulante	cantidad de reticulado	viscosidad de producto*	viscosidad de la sal* [mPas]
dispersión lineal de polímero de		0	13900	710
1F	N-hidroximetilacrilamida	50	10700	960
2F	N-hidroximetilacrilamida	100	14500	1280
3F	N-hidroximetilacrilamida	200	11600	1280
1G	PEG-diacrilato	1	11500	1140
2G	PEG-diacrilato	5	14000	600

Monómeros:

15 DIMAPA cuat - cloruro de acrililoil amidopropil trimetilamonio
ADAME cuat - cloruro de acrililoil oxietil trimetilamonio

Otros ingredientes:

20 Versenex 80 - quelador
VA-044 - iniciador
V-50 - iniciador

25 *Ejemplo de aplicación - resultados en pruebas de laboratorio:*Experimento 1:

Método:

30 Tipo de Prueba: Se agregó pulpa de eucalipto con 30 % de GCC y 0,5 % de almidón (grado de sustitución 0,035-0,040). La prueba se refinó a 30 SR°.

35 Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFR 04 de BTG Mütek GmbH.

Se mezcló 1000 ml de una prueba al 0,3 % por 800 rpm durante 5 segundos, cuando el polímero se agregó y la prueba se sometió a esfuerzo cortante durante 10 segundos adicionales a 1000 rpm. Después de unos 10 segundos se mezcló adicionalmente por 500 rpm para sedimentar, la retención se realizó de acuerdo con el proveedor del dispositivo. El resultado se despliega en la Figura 1 que muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 550 °C, 500 g/t de polímero sobre la retención de cenizas para IB y 2D (véase lo anterior) comparado con el producto estándar.

Experimento 2:

45 Método:

Tipo de prueba: Se agregó pulpa de eucalipto con 30 % de GCC y 0,5 % de almidón (grado de sustitución 0,035-0,040). La prueba se refinó a 30 SR°.

50 Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFR 04 de BTG Mütek GmbH.

5 Se mezclaron 1000 ml de una prueba al 0,3 % por 800 rpm durante 5 segundos, cuando el polímero se agregó y la prueba se sometió a esfuerzo cortante durante 10 segundos adicionales a 1000 rpm. Se agregó bentonita y la mezcla se continuó durante 10 segundos a 500 rpm y la retención se realizó de acuerdo con el proveedor del dispositivo. La Figura 2 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 550 °C, 1000 ppm de polímero sobre la retención de cenizas para 1B, 1D y 2D (véase lo anterior) en combinación con bentonita 4 kg/t en comparación con el producto estándar.

Experimento 3:

10 Método:

15 Prueba de desecación de lodo bajo esfuerzo cortante: El lodo se consumió con 3,3 % en peso de sólidos secos se proporciona 500 ± 10 ml de lodo consumido (condicionado mediante agitación) en el recipiente y se agrega la cantidad correspondiente de una solución de sólidos activos al 0,1 % en peso del producto (sometido a esfuerzo cortante con un Ultra Turrax T 25 N, 24000 rpm para 60 ± 0,5 s) . El lodo con producto (mezclado a 1000 ± 20 rpm por 10 ± 0,5 s) se proporciona al tamiz de desecación (200 µm) y el tiempo de filtración para filtrado de 200 ml se determina. Después, se determina la claridad del filtrado mediante una cuña de pureza. La Figura 3 muestra el mejor rendimiento de desecación de 3F (menos producto necesario para el mismo rendimiento de desecación) en comparación con la dispersión lineal del polímero de alto peso molecular (es decir, no reticulado) y el estándar.

20

Experimento 4:

Método:

25 Tipo de prueba: Se agregó pulpa Kraft 50: fibra corta: larga 50 con 30 % de GCC' y 0,5 % de almidón (grado de sustitución 0,035-0,040). La prueba se refinó a 30 SR°. Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFR 04 de BTG Mütek GmbH. Se mezcló 1000 ml de una prueba al 0,3 % por 800 rpm durante 5 segundos, cuando el polímero se agregó y la prueba se sometió a esfuerzo cortante durante 10 segundos adicionales a 1000 rpm. Después de unos 10 segundos, se mezcló adicionalmente por 500 rpm para sedimentar, la retención se realizó de acuerdo con el proveedor del dispositivo. Los resultados se despliegan en la Figura 4 que muestra un impacto aún más positivo relativamente sobre la retención; 1000 g/t de polímero para 1F sobre el producto estándar y la dispersión que contiene el polímero de alto peso molecular no reticulado lineal.

30

máximo de 5,0 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión.

13. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde la relación en peso relativa del copolímero catiónico reticulado agente dispersante polimérico catiónico es $> 1:1$.

5

14. Uso de una dispersión de polímero acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13

10

- como un floculante en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos;
- como un espesante;
- como un control de contaminantes;
- como un auxiliar de resistencia al secado; o
- como un agente de retención o auxiliar de drenaje en la fabricación de papel.

Figura 1

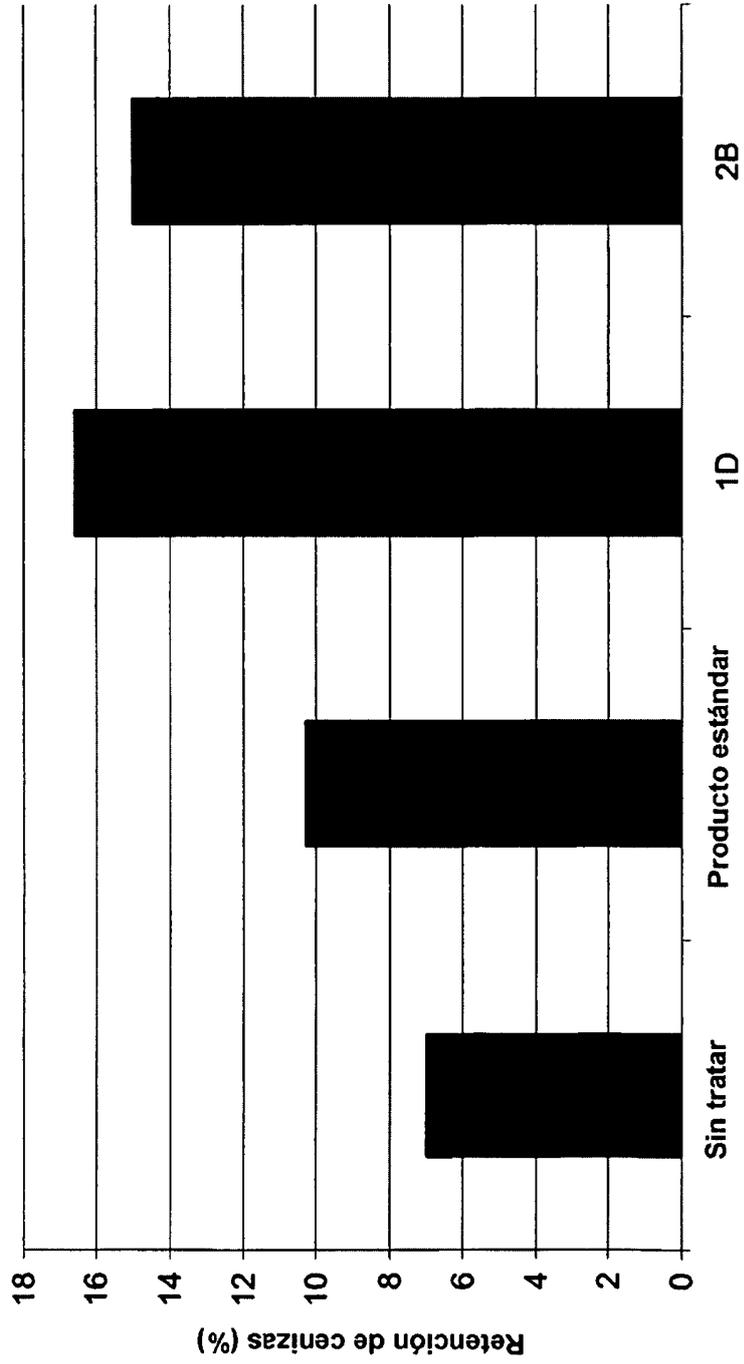


Figura 2

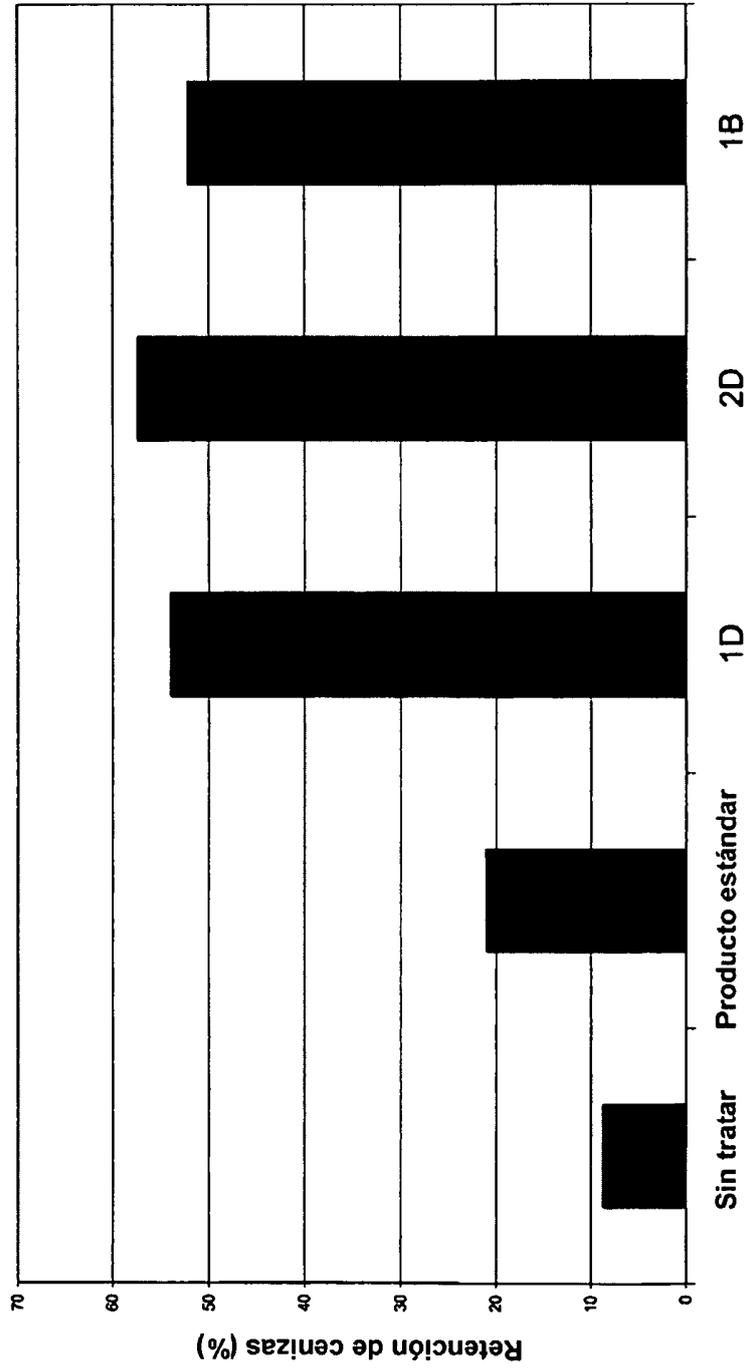


Figura 3

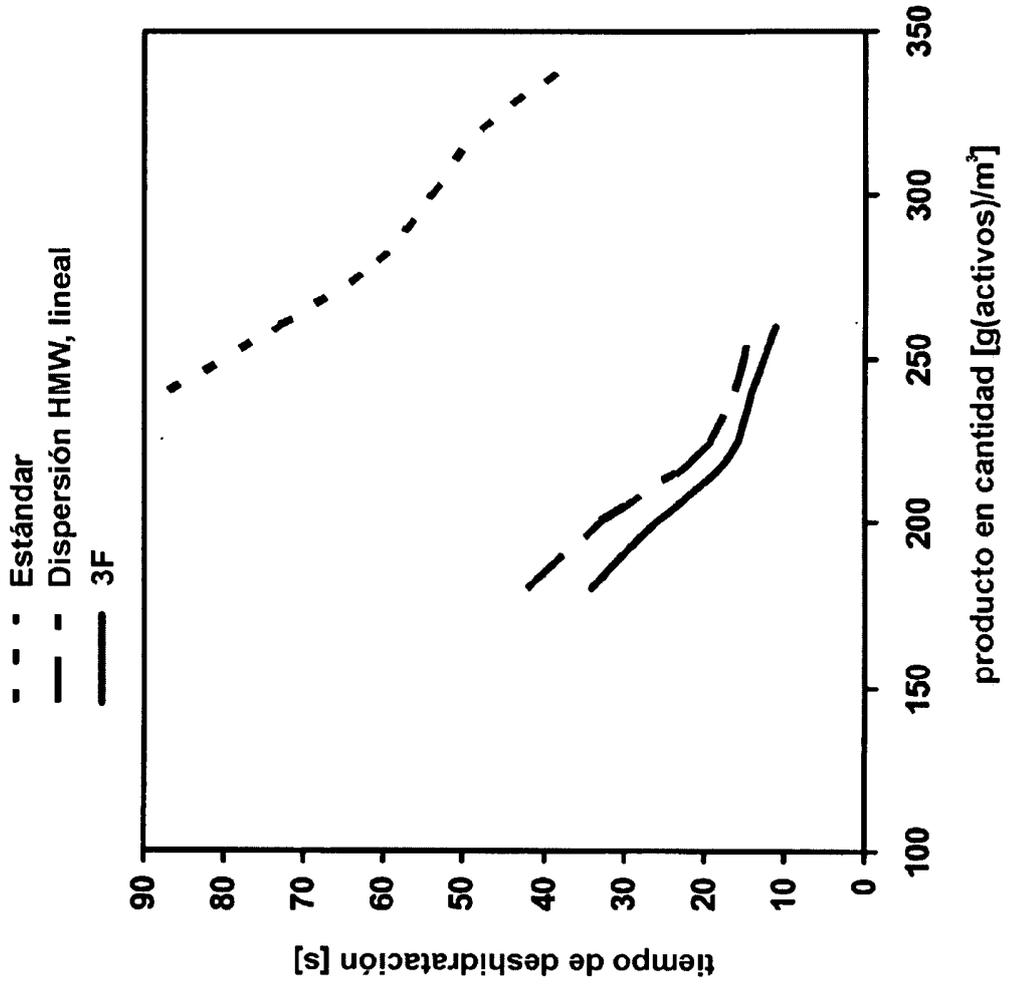


Figura 4

