

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 616**

51 Int. Cl.:

F24C 15/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2009 PCT/EP2009/000585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009 WO09095245**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2009 E 09705946 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2240725**

54 Título: **Polímeros asociados hidrófobamente en dispersiones poliméricas de agua-en-agua**

30 Prioridad:

01.02.2008 EP 08001901

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

15.03.2017

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

**POLVERARI, MARCO, SAVIA;
BOEKELO, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 605 616 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN**Polímeros asociados hidrófobamente en dispersiones poliméricas de agua-en-agua****5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a dispersiones poliméricas de agua-en-agua que contienen polímeros asociativos hidrófobamente, métodos para su preparación y su uso.

10 Las dispersiones poliméricas de agua en agua son útiles, entre otros, como floculantes, coadyuvantes de deshidratación (drenaje) y coadyuvantes de retención en la fabricación de papel.

Técnica anterior

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

20 Típicamente, una pasta diluida celulósica se drena en un cedazo en movimiento para formar una hoja que a continuación se seca. Es bien conocida la aplicación de polímeros solubles en agua a la suspensión celulósica con el fin de efectuar la floculación de los sólidos celulósicos y mejorar el drenaje del cedazo móvil. Puesto que difícil obtener el equilibrio óptimo de retención, drenaje, secado y formación mediante la adición de un único coadyuvante de retención polimérico, es una práctica común añadir dos materiales separados en secuencia.

25 De acuerdo con un método bien conocido para la fabricación de papel, se forma una suspensión celulósica, floculada por medio de un floculante, sometida a cizallamiento mecánico, opcionalmente refloculada por medio de un re-floculante, drenada en una pantalla para formar una hoja y después secada.

30 Se conoce de la técnica anterior emplear polímeros asociativos hidrófobamente (HAP) como floculantes. La estructura altamente asociativa de los HAP en los medios acuosos da como resultado sus propiedades reológicas únicas y resistencia a la sal, que son deseables en muchas aplicaciones, tales como aplicaciones de recuperación de petróleo, espesantes y suministro de fármacos.

35 El documento DE-A 44 06 624 describe dispersiones acuosas poco viscosas de polímeros entrecruzables y entrecruzados que se preparan mediante polimerización de un monómero soluble en agua, opcionalmente, un monómero hidrófobo y un agente de entrecruzamiento en presencia de un dispersante polimérico catiónico. De un modo similar, los documentos DE-A 42 16 167, DE-A 43 16 200 y DE-A 43 35 567 describen dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua que se preparan mediante polimerización de un monómero soluble en agua y al menos un monómero hidrófobo en presencia de un dispersante polimérico catiónico. Las dispersiones poliméricas son útiles como espesantes, coadyuvantes de floculación y coadyuvantes de retención en la fabricación de papel.

40 El documento DE-A 195 32 229 describe dispersiones acuosas de polímeros entrecruzados que se preparan mediante polimerización de un monómero soluble en agua, un compuesto de N-metilol entrecruzable, opcionalmente, un agente de entrecruzamiento y, opcionalmente, un monómero hidrófobo en presencia de un dispersante polimérico catiónico. Las dispersiones poliméricas son útiles como espesantes, coadyuvantes de floculación, coadyuvantes de retención en la fabricación de papel y adhesivos, en particular en forma de revestimientos de papel tapiz.

50 El documento WO 2004/094781 describe composiciones de polímeros modificados hidrófobamente para el tratamiento de formaciones subterráneas. Los polímeros modificados hidrófobamente se preparan mediante la adición de un tensioactivo catiónico a un polímero aniónico o mediante la adición de un tensioactivo aniónico a un polímero catiónico.

55 El documento EP-A 1 250 360 describe un método para producir polímeros asociativos hidrófobamente por medio de un método de polimerización por dispersión en salmuera. El polímero asociativo hidrófobamente aniónico altamente asociativo se sintetiza en una solución acuosa de sal que contiene ácido acrílico, acrilamida y acrilato de laurilo. La dispersión acuosa que contiene el polímero asociativo hidrófobamente se puede usar como uno o más coadyuvantes de retención y drenaje en un procedimiento de fabricación de papel a partir suministro de pasta, como los uno o más espesantes en una formulación de pintura que contienen pigmento, polímero y un espesante, o como los uno o más coadyuvantes de floculación en un sistema de tratamiento de aguas residuales o en un sistema de deshidratación de lodos.

60 Las propiedades de los coadyuvantes de retención y drenaje de la técnica anterior no son, sin embargo,

satisfactorias en todos los aspectos.

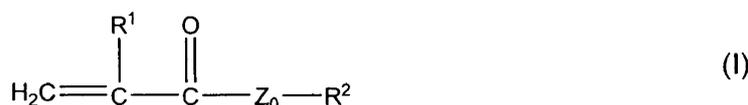
Con el fin de aumentar la producción de papel, muchas máquinas de fabricación de papel modernas funcionan a velocidades más altas lo que aumenta las fuerzas de cizallamiento. Además, por razones económicas y/o ecológicas, muchas máquinas de fabricación de papel modernas funcionan con circuitos cerrados de agua. Como consecuencia del mayor cizallamiento y reciclaje de agua, existe una necesidad de sistemas de drenaje y retención sofisticados que tengan características mejoradas, tales como propiedades reológicas, viscoelasticidad y eficacia de retención, en particular en condiciones de cizallamiento y/o a concentraciones elevadas de sal.

10 Compendio de la invención

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

- 15 (i) un dispersante polimérico catiónico y
 (ii) una composición monomérica que contiene

- 20 a) de 45 a 99% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
 b) de 0,001 a 50% en moles, preferiblemente de 0,001 a 27,5% en moles, de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
 c) de 0,001 a 27,5% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I)



25 en donde

- 30 R^1 significa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$;
 R^2 significa alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{24}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_9\text{-C}_{20}$; y
 Z_0 significa O, NH o NR^3 siendo R^3 alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; a una reacción de polimerización por radicales libres de tal manera que la dispersión polimérica de agua-en-agua resultante contenga un copolímero catiónico; en donde la mezcla de reacción acuosa no contiene agentes de ramificación y de entrecruzamiento de tal manera que el copolímero catiónico está sustancialmente libre de ramificación.

35 Sorprendentemente, se ha encontrado que las dispersiones poliméricas de agua-en-agua obtenidas de este modo tienen propiedades mejoradas, incluso bajo condiciones de cizallamiento y a altas concentraciones de sal. Se ha encontrado sorprendentemente que las propiedades esenciales de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua, tales como la retención de ceniza, la viscosidad del producto y la viscoelasticidad, pueden ser desencadenadas por la naturaleza química de la cadena de alquilo hidrófoba del monómero hidrófobo de acuerdo con fórmula general (I) ($\text{R} = \text{R}^2$) y por el contenido relativo del monómero hidrófobo con respecto a los otros monómeros que forman el copolímero catiónico. El HAP resultante es altamente asociativo en solución acuosa según lo indicado por su viscosidad y viscoelasticidad, lo que lo diferencia de las dispersiones poliméricas acuosas de alto peso molecular convencionales.

45 La copolimerización *in situ* de los uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, los uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, y los uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con la fórmula general (I) en la mezcla de reacción acuosa en presencia de los dispersantes poliméricos catiónicos produce una dispersión polimérica de agua-en-agua en donde el producto polimérico modificado hidrófobamente catiónico (copolímero catiónico) se intercala en el dispersante polimérico catiónico formando de esta manera un complejo de interpenetración.

55 Las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de este tipo no se pueden obtener mediante polimerización de los monómeros en ausencia del dispersante polimérico catiónico y añadiendo el dispersante polimérico catiónico después de eso, sino que requieren la presencia del dispersante polimérico catiónico durante la reacción de polimerización *in situ*. De lo contrario, se obtienen diferentes productos que presentan propiedades diferentes. En particular, cuando se añade una dispersión acuosa de un dispersante polimérico catiónico a una dispersión polimérica de agua-en-agua que ha sido obtenida por separado mediante la polimerización de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, y uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con la fórmula general (I), se obtendría un bloque de gel de que no podría ser manejado adicionalmente de forma correcta.

Dependiendo de la concentración total de los monómeros, sería prácticamente imposible distribuir homogéneamente el dispersante polimérico catiónico en la fase acuosa de la dispersión polimérica de agua-en-agua con el fin de formar un complejo de interpenetración. Adicionalmente, cuando se trata de introducir posteriormente el dispersante polimérico catiónico en forma de una solución acuosa, el contenido en agua del mismo diluiría la composición global.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la retención de cenizas de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención (I-1 y I-2) en comparación con las dispersiones poliméricas de agua-en-agua convencionales (C-0, C-1 y C-2) a 1200 ppm con cizallamiento y sin cizallamiento a 550°C (Figura 1-a) y a 900°C (Figura 1-B).

La Figura 2 muestra la eficacia de drenaje (deshidratación) de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con invención (I-1 y I-2) a 400 ppm (Figura 2-A), 800 ppm (Figura 2-B) y 1200 ppm (Figura 2-C) (■ ciego sin cizallamiento, □ ciego con cizallamiento, ● I-1 sin cizallamiento, ◦ I-1 con cizallamiento, ▲ I-2 sin cizallamiento, △ I-2 con cizallamiento).

Descripción detallada de la invención

Un primer aspecto de la invención se refiere a un método para la fabricación de una dispersión polimérica de agua-en-agua que comprende someter una mezcla de reacción acuosa que comprende (i) un dispersante polimérico catiónico y (ii) una composición monomérica que contiene a) de 45 a 99% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, b) de 0,001 a 50% en moles, preferiblemente de 0,001 a 27,5% en moles, de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, y c) de 0,001 a 27,5% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I), todos los porcentajes en moles se basan en la cantidad molar total de monómeros polimerizables por radicales, a una reacción de polimerización por radicales libres de tal manera que la dispersión polimérica de agua-en-agua resultante contiene un copolímero catiónico así como el dispersante polimérico catiónico que está presente inicialmente.

Las dispersiones poliméricas de agua-en-agua son bien conocidas en la técnica. A este respecto, puede hacerse referencia a, p. ej., H. Xu et al., Drug Dev Ind Pharm., 2001, 27(2), págs. 171-4; K. A. Simon et al, Langmuir, 2007, 30;23(3), 1453-8; P. Hongsprabhas, International Journal of Food Science & Technology, 2007, 42(6), 658-668; D. Gudlauskis, PaperAge, mayo/junio de 2005, págs 36 f, documentos US-A 2004 0034145, US-A 2004 0046158, US-A 2004 0211932, US-A 2005 0242045, US-A 2006 0112824 y US-A 2007 0203290.

La emulsión convencional que se encuentra en la industria de tratamiento de agua, sin embargo, es una emulsión inversa de agua en aceite, es decir, el polímero se encuentra en las gotitas de agua microscópicas emulsionadas en un medio de aceite. De hecho, el agua de las gotitas no se considera libre ya que el polímero la retiene y el producto es más como una dispersión de un gel en aceite. Una dispersión de agua-en-agua se basa en un principio diferente que implica una precipitación del polímero en agua, preferiblemente en una solución acuosa de sal, por ejemplo, salmuera. El producto final obtenido es una dispersión estable de partículas poliméricas microscópicas en agua. Estas dispersiones están libres de disolventes, haciendo esta gama de productos respetuosa con el medio ambiente.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "dispersión polimérica de agua-en-agua" se refiere a un sistema acuoso que contiene un copolímero catiónico soluble en agua o expandible en agua, y un dispersante polimérico catiónico, en el que el copolímero catiónico soluble en agua o expandible en agua ha sido obtenido por polimerización *in situ* de los monómeros adecuados en presencia de dicho dispersante polimérico catiónico.

El dispersante polimérico catiónico así como el copolímero catiónico soluble en agua o expandible en agua pueden servir como coagulante y/o floculante. La coagulación química, la alteración de las partículas en suspensión y coloidales para que se adhieran entre sí, es un tipo de procedimiento de tratamiento químico. La coagulación es un procedimiento que causa la neutralización de cargas o una reducción de las fuerzas de repulsión entre las partículas. La floculación es la agregación de partículas en aglomeraciones más grandes ("flóculos"). La coagulación es prácticamente instantánea, mientras que la floculación requiere algún tiempo para que los flóculos se desarrollen. Para los fines de la memoria descriptiva, el término "dispersante polimérico catiónico" se refiere preferiblemente a un polímero, preferiblemente altamente iónico, soluble en agua o dispersable en agua, de peso molecular comparativamente bajo. Cuando la carga eléctrica global asociada a las partículas y a la materia orgánica en el agua es negativa, p. ej., la suspensión de fibras celulósicas procesada en la fabricación de papel, se añaden preferiblemente dispersantes de carga positiva para neutralizar la carga eléctrica.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "soluble en agua", especialmente cuando se refiere a la solubilidad en agua de los monómeros, preferiblemente se refiere a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos 10 g l⁻¹, más preferiblemente al menos 25 g l⁻¹, aún más preferiblemente al menos 50 g l⁻¹, aún más preferiblemente al menos 100 g l⁻¹, más preferiblemente al menos 250 g l⁻¹ y en particular al menos 500 g l⁻¹. Para los fines de la memoria descriptiva, el término "soluble en agua", especialmente cuando se refiere a la solubilidad en agua de los polímeros, preferiblemente se refiere a una solubilidad en agua pura a temperatura

ambiente de al menos $1,0 \text{ g l}^{-1}$, más preferiblemente al menos $2,5 \text{ g l}^{-1}$, aún más preferiblemente al menos $5,0 \text{ g l}^{-1}$, aún más preferiblemente al menos $10,0 \text{ g l}^{-1}$, más preferiblemente al menos $25,0 \text{ g l}^{-1}$ y en particular al menos $50,0 \text{ g l}^{-1}$.

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

10 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "copolímero catiónico" se refiere al copolímero que es obtenible mediante una reacción de polimerización *in situ* en donde una composición monomérica que comprende a) de 45 a 99% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, b) de 0,001 a 50% en moles, preferiblemente de 0,001 a 27,5% en moles, de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, y c) 15 de 0,001 a 27,5% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I) se polimeriza mediante radicales en presencia de un dispersante polimérico catiónico.

20 Cabe destacar que la presencia del dispersante polimérico catiónico durante la polimerización de radicales de los uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, los uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, y los uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I) es esencial para las propiedades de la dispersión polimérica de agua-en-agua resultante. No se pueden obtener dispersiones poliméricas de agua-en-agua idénticas mediante polimerización de los monómeros en ausencia del dispersante polimérico catiónico y añadiendo el dispersante polimérico catiónico después de eso. El dispersante polimérico catiónico es parte de una dispersión de agua-en-agua en la que el copolímero catiónico se polimeriza a partir de los monómeros. 25 En otras palabras, el copolímero catiónico obtenido mediante la reacción de polimerización es de alguna manera incorporado en el dispersante polimérico catiónico que está presente inicialmente.

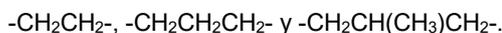
30 La estructura interna del sistema polimérico interpenetrante resultante del dispersante polimérico catiónico y el copolímero catiónico, sin embargo, no puede ser reproducida por simple mezcla de un dispersante polimérico catiónico y un polímero obtenido por separado a partir de los mismos monómeros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

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "(alc)acrilato" se refiere a alcacrilato, así como a acrilato. Por analogía, el término "(met)acrilato" se refiere a metacrilato así como a acrilato.

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

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

45 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "alquileno" se refiere a cualquier hidrocarburo lineal, ramificado y/o cíclico saturado que tiene dos compañeros de unión, tales como



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

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

La mezcla de reacción acuosa de acuerdo con la invención comprende adicionalmente un dispersante polimérico catiónico. Preferiblemente, el dispersante polimérico catiónico es soluble en agua o expandible en agua.

Preferiblemente, el contenido del dispersante polimérico catiónico está en el intervalo de 0,1 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 35% en peso, aún más preferiblemente de 1,0 a 30% en peso, todavía más preferiblemente de 5,0 a 25% en peso, lo más preferiblemente de 10 a 20% en peso y en particular de 12 a 16% en peso, sobre la base de el peso total de la mezcla de reacción acuosa.

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

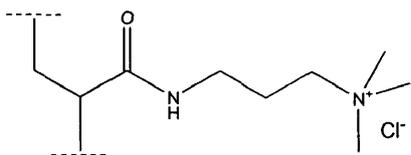
10 En una realización preferida, el dispersante polimérico catiónico es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio ponderal M_w de a lo sumo $2,0 \times 10^6$ g/mol. Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal M_w del dispersante polimérico catiónico está dentro del intervalo de 50.000 a 1.500.000 g mol⁻¹, más preferentemente de 75.000 a 1.250.000 g mol⁻¹, aún más preferiblemente de 100.000 a 1.000.000 g mol⁻¹, todavía más preferiblemente de 120.000 a 750.000 g mol⁻¹, lo más preferiblemente de 140.000 a 400.000 g mol⁻¹ y, en particular, de 150.000 a 200.000 g mol⁻¹. En una realización preferida, el peso molecular medio ponderal M_w del dispersante polimérico catiónico está dentro del intervalo de 75.000 a 350.000 g mol⁻¹.

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

25 Preferiblemente, el dispersante polimérico catiónico tiene una viscosidad del producto dentro del intervalo de 100 a 850 mPas, más preferiblemente de 150 a 800 mPas, aún más preferiblemente de 200 a 750 mPas, todavía más preferiblemente de 250 a 700 mPas, más preferiblemente de 300 a 650 mPas y en particular de 350 a 600 mPas.

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

35 En este sentido, "derivado de" significa que la cadena principal del polímero del dispersante polimérico catiónico comprende unidades repetitivas, es decir, las unidades repetitivas son incorporadas a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico catiónico, cuyas unidades repetitivas se forman a partir de los monómeros correspondientes en el curso de la reacción de polimerización. Por ejemplo, cuando el dispersante polimérico catiónico deriva de dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (= DIMAPA cuat.), la siguiente unidad repetitiva se incorpora a la cadena principal del polímero:



40 Cuando el dispersante polimérico catiónico es un copolímero de al menos un monómero catiónico (p. ej., DIMAPA cuat.) y al menos un co-monómero no iónico (p. ej., acrilamida), el contenido de monómero catiónico es preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso, aún más preferiblemente al menos 70% en peso, todavía más preferiblemente al menos 80% en peso, lo más preferiblemente al menos 90% en peso y en particular al menos 95% en peso, sobre la base de el peso total de todos los monómeros incorporados al dispersante polímero catiónico.

50 Preferiblemente, el dispersante polimérico catiónico deriva de uno o más monómeros catiónicos, más preferiblemente de un solo monómero catiónico.

55 En una realización preferida, el dispersante polimérico catiónico deriva de uno o más monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados. Preferiblemente, el dispersante polimérico catiónico deriva de uno o más monómeros catiónicos seleccionados del grupo que consiste en haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquilamonio, haluros de (alc)acrilolioxialquiltrialquilamonio, haluros de alqueniltrialquilamonio y haluros de dialquenildialquilamonio. Preferiblemente, los monómeros catiónicos mencionados anteriormente comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono y, en particular 8 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente, el dispersante polimérico catiónico deriva de

- de 30 a 100% en peso, más preferiblemente de 50 a 100% en peso de haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquilamonio, haluros de (alc)acrilolioxialquiltrialquilamonio, haluros de alqueniiltrialquilamonio, y/o haluros de dialqueniildialquilamonio, y

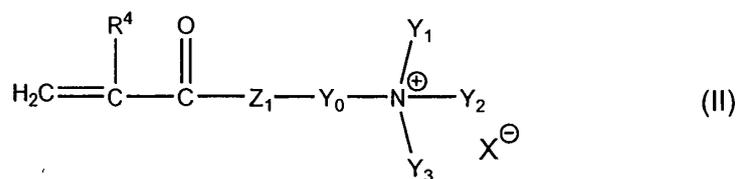
5 • de 0 a 70% en peso, más preferiblemente de 0 a 50% en peso de co-monómeros no iónicos.

En una realización preferida, el dispersante polimérico catiónico deriva de un haluro de dialqueniildialquilamonio, preferiblemente un haluro de dialildimetilamonio (DADMAC).

10 En otra realización preferida, el dispersante polimérico catiónico es un producto copolimerizado de epíclorhidrina y dialquilamina, preferiblemente dimetilamina, es decir, poli[cloruro de N,N-dimetil-2-hidroxi-propilen-(1,3)-amonio].

En otra realización preferida más, el dispersante polimérico catiónico deriva de un monómero catiónico de acuerdo a la fórmula general (II)

15



en donde

20 R⁴ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃, preferiblemente H o metilo;
 Z₁ significa O, NH o NR⁵ siendo R⁵ alquilo C₁-C₃; y
 Y₀ significa alquileno C₂-C₆, posiblemente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, preferiblemente alquileno C₂-C₃,
 25 Y₁, Y₂, Y₃, independientemente entre sí, significan alquilo C₁-C₆, preferiblemente metilo, y
 X⁻ significa halógeno, pseudo-halógeno (por ejemplo, CN⁻, SCN⁻, NCS⁻, N₃⁻), acetato o SO₄CH₃⁻, preferiblemente cloruro.

Preferiblemente, Y₁, Y₂ e Y₃ son idénticos, preferiblemente metilo. En una realización 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 de acuerdo con la fórmula general (II) puede ser un éster (Z₁ = O), tal como (met)acrilato de dimetilaminoetil cuaternizado con cloruro de metilo (ADAME cuat.). Preferiblemente, sin embargo, el monómero de acuerdo con fórmula general (I) es una amida (Z₁ = NH), en particular dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat.).

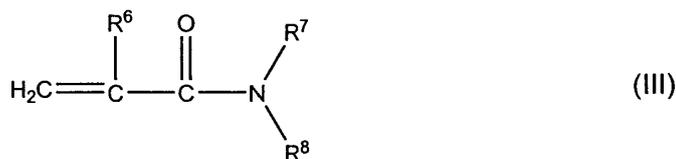
Preferiblemente, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo o dialquilaminoalquil-(met)acrilamidas cuaternizados con 1 a 3 átomos de carbono en los grupos alquilo o alquileno se emplean como monómeros de acuerdo con fórmula general (II), más preferiblemente la sal de amonio cuaternizada con cloruro de metilo de (met)acrilato de dimetilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoetil, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dietilaminometilo, (met)acrilato de dietilaminoetil, (met)acrilato de dietilaminopropilo, dimetilaminometil(met)acrilamida, dimetilaminoetil(met)acrilamida, dimetilaminopropil(met)acrilamida, dietilaminometil(met)acrilamida, dietilaminoetil(met)acrilamida, dietilaminopropil(met)acrilamida.

Se prefiere el uso de acrilato de dimetilaminoetil y dimetilaminopropil-acrilamida. La cuaternización puede efectuarse usando sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo o cloruro de etilo. En una realización preferida, se utilizan monómeros cuaternizados con cloruro de metilo.

45 Cuando el dispersante polimérico catiónico es un copolímero, éste deriva preferiblemente de al menos un monómero catiónico combinado con al menos un monómero no iónico.

Los monómeros no iónicos adecuados incluyen monómeros no iónicos de acuerdo con fórmula general (III)

50

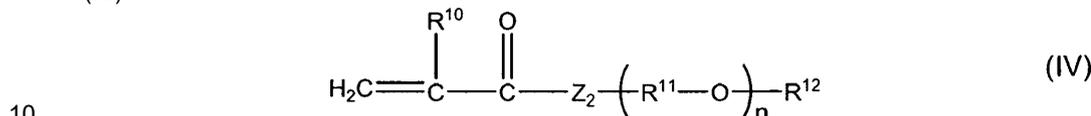


en donde

R⁶ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃, preferiblemente hidrógeno o metilo; y
R⁷ y R⁸ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅.

5 Los ejemplos de los compuestos de fórmula general (III) incluyen (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida o (met)acrilamidas N,N-sustituidas tales como N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida o N-hidroxietil(met)acrilamida.

Otros monómeros no iónicos adecuados incluyen monómeros anfífilos no iónicos de acuerdo con fórmula general (IV)



en donde

15 Z₂ significa O, NH o NR⁹ siendo R⁹ alquilo C₁-C₃,
R¹⁰ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃,
R¹¹ significa alquileo C₂-C₆,
R¹² significa hidrógeno, alquilo C₈-C₃₂, arilo C₈-C₃₂ y/o aralquilo C₈-C₃₂, y
n significa un número entero entre 1 y 50, preferiblemente 1 y 20.

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

25 Cuando se utilizan simultáneamente componentes dispersantes solubles en agua adicionales combinados con el dispersante polimérico catiónico, la razón en peso del dispersante polimérico catiónico con respecto a dichos componentes dispersantes solubles en agua adicionales está preferiblemente dentro del intervalo de 1:0,01 a 1:0,5, preferiblemente de 1:0,01 a 1:0,3. A modo de ejemplo, se pueden mencionar derivados de celulosa, poli(acetatos de vinilo), almidón, derivados de almidón, dextranos, polivinilpirrolidonas, polivinilpirridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimidas, polivinil-2-metilsuccinimidas, polivinil-1,3-oxazolidin-2-onas, polivinil-2-metilimidazolins y/o sus respectivos copolímeros con ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido (met)acrílico, sales de ácido (met)acrílico y/o compuestos de (met)acrilamida como componentes adicionales dispersantes solubles en agua.

35 Además del dispersante polimérico catiónico, la mezcla de reacción acuosa comprende una composición monomérica. La composición monomérica contiene

- a) de 45 a 99% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados.;
- b) de 0,001 a 50% en moles, preferiblemente de 0,001 a 27,5% en moles, de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados; y
- 40 c) de 0,001 a 27,5% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I);

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

45 En este sentido, la suma de los tres valores en % en moles no tiene por qué ascender a 100% en moles. Por el contrario, pueden estar contenidos otros monómeros en la composición monomérica, es decir, en la mezcla de reacción acuosa, que tiene que ser tomada en consideración para determinar la cantidad total de monómeros. Preferiblemente, sin embargo, la suma de los tres valores en % en moles asciende a 100% en moles, es decir, no están presentes monómeros adicionales.

50 La composición monomérica contiene de 45 a 99% en moles, preferiblemente de 50 a 98% en moles, más preferiblemente de 60 a 97% en moles, aún más preferiblemente de 70 a 96% en moles, todavía más preferiblemente de 75 a 94% en moles, lo más preferiblemente de 80 a 92% en moles y en particular de 85 a 90% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de todos los monómeros. Preferiblemente, los monómeros no iónicos etilénicamente insaturados son solubles en agua.

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

60 Preferiblemente, el monómero no iónico se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilamida, N-

metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N,N-dimetil-(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida y N-hidroxietil(met)acrilamida.

5 La composición monomérica contiene adicionalmente de 0,001 a 50% en moles, preferiblemente de 0,001 a 45% en moles, de 0,001 a 40% en moles, de 0,001 a 35% en moles, de 0,001 a 30% en moles, o de 0,001-27,5% en moles, preferiblemente de 0,1 a 25% en moles, más preferiblemente de 1,0 a 22,5% en moles, aún más preferiblemente de 5,0 a 20% en moles, todavía más preferiblemente de 7,0 a 17,5% en moles, lo más preferiblemente de 8,0 a 15% en moles y en particular de 9,0 a 13% en moles de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de todos los monómeros. Preferiblemente, los uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados son solubles en agua.

15 Preferiblemente, el catiónico monómero etilénicamente insaturado es un monómero de acuerdo con la fórmula general (II) como se ha definido más arriba. El monómero catiónico etilénicamente insaturado de acuerdo con la fórmula general (II) puede ser una amida ($Z_1 = NH$), por ejemplo, dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat). Preferiblemente, sin embargo, el monómero catiónico etilénicamente insaturado de acuerdo con la fórmula general (II) es un éster ($Z_1 = O$), en particular (met)acrilato de dimetilaminoetilo, cuaternizado con cloruro de metilo (ADAME cuat.).

20 Los monómeros catiónicos etilénicamente insaturados preferidos son ésteres de ácido (alc)acrílico, tioésteres de ácido (alc)acrílico y amiduros de ácido (alc)acrílico catiónicos polimerizables por radicales. Preferiblemente, los monómeros catiónicos mencionados anteriormente comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono y, en particular de 8 a 12 átomos de carbono. Aún más preferiblemente, el monómero catiónico etilénicamente insaturado de acuerdo con la fórmula general (II) se selecciona del grupo que consiste en sales de amonio cuaternizadas con cloruro de metilo de (met)acrilato de dimetilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, dimetilaminometil(met)acrilamida,, dimetilaminoetil(met)acrilamida y dimetilaminopropil(met)acrilamida.

25 Preferiblemente, las razones de reactividad de los radicales del monómero catiónico etilénicamente insaturado r_1 y del co-monómero no iónico etilénicamente insaturado r_2 están cada una dentro del intervalo de 0,01 a 100, más preferiblemente de 0,02 a 50, aún más preferiblemente de 0,05 a 20, lo más preferiblemente de 0,1 a 10 y en particular de 0,2 a 5. En este contexto, r_1 se define como la razón de dos constantes de propagación que implican un radical del monómero catiónico etilénicamente insaturado: La razón siempre compara la constante de propagación para el monómero del mismo tipo que se añade al radical (k_{11}) con respecto a la constante de propagación para la adición del co-monómero (k_{12}), Es decir, $r_1 = k_{11}/k_{12}$. En analogía, $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Para más detalles se puede hacer referencia, p. ej., a Paul C. Hiemenz, Polymer Chemistry, Marcel Dekker Nueva York, 1984, Capítulo 7.2.

30 Cuando el dispersante polimérico catiónico también deriva de un monómero catiónico etilénicamente insaturado, dicho monómero catiónico etilénicamente insaturado puede ser diferente de o idéntico al monómero catiónico etilénicamente insaturado contenido en la composición monomérica, es decir, en la mezcla de reacción acuosa. Preferiblemente, ambos monómeros se diferencian entre sí de manera que las unidades repetitivas del copolímero catiónico se diferencian de las unidades repetitivas del dispersante polimérico catiónico. Por lo tanto, el dispersante polimérico catiónico y el copolímero catiónico se diferencian preferiblemente entre sí, implicando posiblemente dicha diferencia la participación de variables físicas tales como peso molecular y/o estructura química diferentes, así como diferente composición monomérica.

35 La composición monomérica contiene adicionalmente de 0,001 a 27,5% en moles, preferiblemente de 0,01 a 17,5% en moles, más preferiblemente de 0,05 a 10% en moles, aún más preferiblemente de 0,1 a 5,0% en moles, todavía más preferiblemente de 0,15 a 2,0% en moles, lo más preferiblemente de 0,2 a 1,5% en moles y en particular de 0,25 a 1,3% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I) (= "monómeros hidrófobos")



55 en donde

60 R^1 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_3 , preferiblemente hidrógeno o metilo;
 R^2 significa alquilo C_5-C_{24} , preferiblemente alquilo C_6-C_{23} , más preferiblemente alquilo C_7-C_{22} , aún más preferiblemente C_8-C_{21} , todavía más preferiblemente alquilo C_9-C_{20} , lo más preferiblemente alquilo $C_{10}-C_{19}$ y, en particular, alquilo $C_{10}-C_{16}$; y
 Z_0 significa O, NH o NR^3 siendo R^3 alquilo C_1-C_3 , preferiblemente O o NH;

Preferiblemente, el monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (I) es un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol graso saturado o preferiblemente un amiduro de ácido (met)acrílico de una amina grasa preferiblemente saturada. En este sentido, los alcoholes grasos y aminas grasas son alcoholes y aminas, respectivamente, derivados de ácidos monocarboxílicos que tienen al menos 5 átomos de carbono (por ejemplo, ácido esteárico -> alcohol esteárico y amina esteárica, respectivamente).

En una realización preferida, el éster de ácido (met)acrílico de un alcohol graso saturado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etil-hexilo, (met)acrilato de ciclooctilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de eicosilo.

En otra realización preferida, el amiduro de ácido (met)acrílico de una amina grasa preferiblemente saturada se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilpentilamida, (met)acrilhexilamida, (met)acrilciclohexilamida, (met)acrilheptilamida, (met)acriloctilamida, (met)acril-2-etil-hexilamida, (met)acrilciclooctilamida, (met)acrilnonilamida, (met)acrildecilamida, (met)acrilisodecilamida, (met)acrilundecilamida, (met)acril-laurilamida, (met)acriltridecilamida, (met)acrilmiristilamida, (met)acrilpentadecilamida, (met)acrilpalmitilamida, (met)acrilheptadecilamida, (met)acrilstearylamida y (met)acrilicosilamida.

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

- el dispersante polimérico catiónico es un polímero catiónico derivado de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en haluros de alquil(met)acrilato de trimetilamonio, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio;
- el monómero catiónico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en haluros de alquil(met)acrilato de trimetilamonio, haluros de trimetil-amonioalquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio; y/o
- el monómero no iónico etilénicamente insaturado es (met)acrilamida; y/o
- el monómero hidrófobo es un (met)acriléster de un alcohol graso (C₉-C₂₀).

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

- el dispersante polimérico catiónico deriva de uno o más monómeros que comprenden un haluro de (alc)acrilamidoalquiltrialquilamonio;
- el monómero catiónico etilénicamente insaturado es un haluro de (alc)acrilolioxialquiltrialquilamonio;
- el monómero no iónico etilénicamente insaturado es una (alc)acrilamida; y/o
- el monómero hidrófobo es un (alc)acriléster de un alcohol graso (C₉-C₂₀).

Preferiblemente, la mezcla de reacción acuosa no contiene agentes de ramificación y de entrecruzamiento de tal manera que el copolímero catiónico resultante está sustancialmente libre de ramificación. Por ejemplo, la mezcla de reacción acuosa preferiblemente no contiene ningún monómeros que tenga más de un resto etilénicamente insaturado polimerizable por radicales. Por lo tanto, el copolímero catiónico que se polimeriza a partir de la composición monomérica en presencia del dispersante polimérico catiónico es preferiblemente sustancialmente no ramificado y sustancialmente no entrecruzado.

Sin embargo, esto no quiere decir que las reacciones de ramificación que pudieran tener lugar, por ejemplo, debido a las reacciones de terminación por radicales estén completamente excluidas. Por ejemplo, cuando la cadena radical en propagación abstrae un protón de una cadena principal del polímero, la polimerización de esta cadena se termina, pero se genera un nuevo radical que a su vez podría originar un nuevo radical de propagación, conduciendo de ese modo a un punto de ramificación.

El método de acuerdo con la invención incluye la etapa de someter una mezcla de reacción acuosa a una reacción de polimerización por radicales libres. Por lo general, antes de iniciar la reacción de polimerización de radicales libres, la mezcla de reacción acuosa se prepara a partir de sus componentes.

La preparación de mezclas de reacción acuosas es conocida por el experto en la técnica. Los componentes pueden añadirse simultánea o consecutivamente.

Preferiblemente, los componentes solubles en agua se mezclan por separado (pre-dispersión) y después se combinan con una mezcla emulsionada del monómero hidrófobo (pre-emulsión) con el fin de producir la mezcla de reacción acuosa.

Los componentes se pueden añadir mediante métodos convencionales, por ejemplo, vertiendo o añadiendo gota a

gota los líquidos, mediante dosificación de polvos.

5 Preferiblemente, se prepara una pre-dispersión acuosa que comprende el dispersante polimérico catiónico, el monómero catiónico etilénicamente insaturado y el monómero no iónico etilénicamente insaturado, preferiblemente en solución acuosa (pre-solución) homogénea. Antes de combinar dicha pre-dispersión acuosa con la pre-emulsión, se pueden añadir componentes adicionales a la pre-dispersión, tales como agentes quelantes, tampones (ácidos y/o bases), agentes de ramificación, agentes de entrecruzamiento, agentes de transferencia de cadena, y similares.

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

15 En una realización preferida, el pH de la pre-dispersión se ajusta a un valor dentro del intervalo de 1,0 a 5,0, más preferiblemente de 1,5 a 4,5, aún más preferiblemente de 2,0 a 4,0, y lo más preferiblemente de 2,5 a 3,5. En otra realización preferida, el pH se ajusta a un valor dentro del intervalo de 2,0 a 6,0, más preferiblemente de 2,5 a 5,5, aún más preferiblemente 3,0 a 5,0, y lo más preferiblemente de 3,5 a 4,5. El valor de pH se puede ajustar por medio de ácidos y bases adecuados, respectivamente. Los ácidos preferidos son ácidos orgánicos y ácidos minerales, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

20 Preferiblemente, la pre-emulsión, es decir, la mezcla emulsionada del monómero hidrófobo, comprende agua, el monómero hidrófobo y un emulsionante adecuado.

25 El emulsionante se puede añadir a la mezcla de reacción acuosa o a la pre-emulsión que se combina con la pre-dispersión con el fin de producir la mezcla de reacción acuosa.

30 Un emulsionante es una sustancia que estabiliza una emulsión, con frecuencia un agente tensioactivo. Preferiblemente, el emulsionante tiene un valor HLB (balance hidrófilo-lipófilo) de al menos 15, más preferiblemente al menos 16, aún más preferiblemente al menos 17, lo más preferiblemente al menos 18 y en particular al menos 19 (para la definición del valor HLB, véase W. C. Griffin, *Journal of the Society of the Cosmetic Chemist*, 1 (1950), 311). Preferiblemente, el contenido del emulsionante está dentro del intervalo de 0,01 a 25% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 15% en peso, aún más preferiblemente de 2,0 a 10% en peso, todavía más preferiblemente de 3,0 a 9,0% en peso, lo más preferiblemente de 4,0 a 8,0% en peso y en particular de 5,0 a 7,0% en peso, sobre la base de el peso total de la pre-emulsión.

35 Los emulsionantes adecuados son conocidos por el experto en la técnica. Se pueden utilizar tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o no iónicos como emulsionante, siendo preferidos los tensioactivos aniónicos. Los ejemplos de los emulsionantes adecuados incluyen dodecilsulfato de sodio (SDS) (por ejemplo, ácido Marlon AS 3), dodecilmencenosulfonato de sodio (DBSS), laurilsulfato de sodio (SLS), sulfosuccinatos alifáticos y sulfotricarbalilatos terminados con fenilo.

40 Antes de combinar la pre-dispersión y la pre-emulsión, se pueden añadir otros componentes a la pre-emulsión, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o no iónicos o emulsionantes polímeros adicionales.

45 Preferiblemente, la pre-emulsión se añade a la pre-dispersión con agitación vigorosa que puede efectuarse, p. ej., mediante una agitador en espiral convencional, un mezclador de alta velocidad, un homogeneizador.

50 En principio, no es necesario que toda la cantidad de cada componente está presente inicialmente cuando se prepara la mezcla de reacción acuosa. Alternativamente, se puede efectuar la dispersión parcial de los monómeros al comienzo de la polimerización, añadiéndose el resto de los monómeros como porciones medidas o como una alimentación continua distribuidas a lo largo de todo el curso de la polimerización. Por ejemplo, sólo una cierta parte de un componente particular, por ejemplo, sólo el 70% en peso del monómero catiónico etilénicamente insaturado, se pueden emplear inicialmente, y después, posiblemente, en el curso de la reacción de polimerización, el resto de dicho componente concreto, por ejemplo, se emplea 30% en peso residual del monómero catiónico etilénicamente insaturado.

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

60 Como sales solubles en agua se pueden utilizar sales de amonio, de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos, preferiblemente de sales de amonio, sodio, potasio, calcio y/o magnesio. Tales sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, preferiblemente de un ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico orgánico, o de un ácido mineral. Las sales solubles en agua son preferiblemente sales de un ácido mono-, di-, policarboxílico, alifático o aromático, de un ácido hidroxicarboxílico, preferiblemente de ácido acético, ácido

propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico o ácido benzoico, o ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. Muy preferiblemente de modo particular, se utilizan cloruro de sodio, sulfato de amonio y/o sulfato de sodio como sales solubles en agua.

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

Después de que se ha preparado la mezcla de reacción acuosa, ésta se somete a una reacción de polimerización por radicales libres, es decir, se inicia la polimerización de la composición monomérica que contiene los monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, los monómeros no iónicos etilénicamente insaturados y los monómeros hidrófobos en presencia del dispersante polimérico catiónico, produciendo de este modo el copolímero catiónico dispersado en la dispersión polimérica de agua-en-agua.

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

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

20 Los ejemplos de iniciadores solubles en agua adecuados incluyen, por ejemplo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidino-propano), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-(imidazolin-2-il)propano o sistemas redox tales como persulfato de amonio/sulfato férrico. Los iniciadores solubles en aceite incluyen, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilaurilo o peróxido de terc-butilo, o compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). Los iniciadores se pueden utilizar 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. El experto en la técnica conoce principalmente la forma de modificar la cantidad y tipo del iniciador con el fin de modificar las propiedades del producto polimérico resultante, por ejemplo, su peso molecular medio.

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

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

35 En otra realización ventajosa del procedimiento de acuerdo con invención, la composición monomérica y el dispersante polimérico catiónico se reparten en el reactor de polimerización durante la polimerización. En general, se introduce inicialmente una porción, por ejemplo, 10 a 20% de los monómeros y el dispersante polimérico catiónico. Después de iniciación de la polimerización, el reparto anteriormente mencionado se efectúa, opcionalmente acompañado de una mayor reparto de iniciador de la polimerización.

40 Además, también es posible eliminar el agua durante la polimerización y, opcionalmente, añadir dispersante polimérico catiónico adicional.

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

50 Los tiempos de polimerización son los mismos que los utilizados convencionalmente en la técnica, por lo general de 1,5 a 18 horas y preferiblemente de 2 a 6 horas, aunque se podría utilizar tan poco como media hora. Sin embargo, el intento de polimerización más rápida durante un período de tiempo más corto crea problemas con la eliminación de calor. A este respecto se prefiere en gran medida que el medio de polimerización sea bien agitado o de otro modo durante la polimerización.

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

5 La conversión de la polimerización o el final de la polimerización pueden ser fácilmente detectados por medio de la determinación del contenido de monómeros residuales. Los métodos para este fin son familiares para los expertos en la técnica (por ejemplo, HPLC).

10 La polimerización se lleva a cabo preferiblemente de tal manera que el sistema se purgue con un gas inerte y se polimerice en una atmósfera de gas inerte, p. ej., bajo una atmósfera de nitrógeno.

Preferiblemente, el método de acuerdo con invención comprende las etapas de

- 15 (1) preparar una pre-emulsión acuosa que contiene uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con la fórmula general (I) y un emulsionante;
- (2) preparar una pre-dispersión acuosa que contiene el dispersante polimérico catiónico, los uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, y los monómeros catiónicos etilénicamente insaturados;
- (3) desgasificar la pre-dispersión acuosa obtenida en la etapa (2);
- (4) combinar la pre-emulsión acuosa obtenida en la etapa (1) y la pre-dispersión acuosa desgasificada obtenida en la etapa (3); y
- 20 (5) someter la mezcla de reacción acuosa obtenida en la etapa (4) para la reacción de polimerización de radicales libres.

25 La desgasificación en la etapa (3) significa principalmente "desoxigenación", que puede realizarse, p. ej., purgando nitrógeno a través de la mezcla.

Se ha encontrado que cuando se desgasifica la mezcla de reacción acuosa completa, una cantidad sustancial de monómero hidrófobo es expulsada por la corriente de gas. Sorprendentemente, esto se puede evitar cuando la pre-dispersión acuosa se desgasifica en ausencia de monómero hidrófobo y se añade después de eso la pre-emulsión que contiene el monómero hidrófobo, sin deteriorar sustancialmente el resultado de la reacción de polimerización. Además, la formación separada de la pre-emulsión acuosa que contiene los monómeros hidrófobos y el emulsionante tiene el efecto beneficioso de que el producto de polimerización finalmente dispersado es más claro que el producto que se obtiene cuando se dosifica directamente el monómero hidrófobo a la mezcla de reacción acuosa. Cuanto más clara sea la dispersión, más homogénea es la distribución de sus componentes y mejor será su funcionamiento como floculante, coadyuvante de drenaje y coadyuvante de deshidratación.

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

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

45 Los destructores de monómero residual en el sentido de la invención son sustancias que modifican los monómeros polimerizables por medio de una reacción química de tal manera que ya no son polimerizables, de manera que en el sentido de la invención ya no hay monómeros. Las sustancias que reaccionan con el doble enlace presente en los monómeros y/o sustancias que pueden iniciar una más amplia polimerización se pueden utilizar para este propósito. Como destructores de monómero residual que reaccionan con el doble enlace, se pueden utilizar agentes reductores, por ejemplo, preferiblemente sustancias del grupo de los ácidos y las sales neutras de ácidos derivados del azufre que tienen un número de oxidación inferior a VI, preferiblemente ditionito de sodio, tiosulfato de sodio, sulfito de sodio o disulfito de sodio, y/o sustancias que tienen un grupo sulfuro de hidrógeno, preferiblemente hidrogenosulfuro de sodio o compuestos del grupo de los tioles, preferiblemente mercaptoetanol, dodecilmercaptano, ácido tiopropiónico o sales del ácido tiopropiónico o ácido tiopropanosulfónico o sales de ácido tiopropanosulfónico, y/o sustancias del grupo de las aminas, preferiblemente del grupo de las aminas con baja volatilidad, preferiblemente diisopropanolamina o aminoetiletanolamina, y/o sustancias del grupo que comprende sales de Bunte, ácido formamidsulfónico, dióxido de azufre, soluciones acuosas y orgánicas de dióxido de azufre o tiourea.

60 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua-en-agua tiene un contenido residual de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados de a lo sumo 5.000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más preferiblemente a lo sumo 1.000 ppm, todavía más preferiblemente a lo sumo 800 ppm, lo más preferiblemente a lo sumo 600 ppm, en particular, a lo sumo 400 ppm.

Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua-en-agua tiene un contenido residual de monómeros no iónicos etilénicamente insaturados de a lo sumo 5.000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más

preferiblemente a lo sumo 1.000 ppm, todavía más preferiblemente a lo sumo 800 ppm, lo más preferiblemente a lo sumo 600 ppm, en particular, a lo sumo 400 ppm.

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

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

Después de la reacción de polimerización, la dispersión polimérica de agua-en-agua resultante puede ser destilada con el fin de reducir el contenido de disolvente.

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

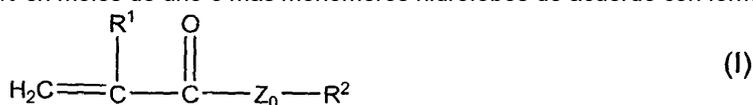
25 Preferiblemente, la mezcla de reacción acuosa contiene de 0,5 a 5,0% en peso de al menos un ácido y/o de 0,5 a 5,0% en peso de al menos una sal, ascendiendo el contenido total de ácido y sal preferiblemente a 5,0% en peso, sobre la base de el peso total de la dispersión. Preferiblemente, cuando una sal, así como un ácido están presentes, el anión de la sal difiere de la naturaleza química del ácido, es decir, cuando el ácido es ácido cítrico, la sal es no sal de ácido cítrico. 30

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

35 Los dispersión polimérica de agua-en-agua comprende

- (i) un dispersante polimérico catiónico y
- (ii) un copolímero catiónico derivado de una composición monomérica que contiene

- 40 a) de 45 a 99% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
- b) de 0,001 a 50% en moles, preferiblemente de 0,001 a 27,5% en moles, de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
- c) de 0,001 a 27,5% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I)



en donde

- 50 R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
- R² significa alquilo C₅-C₂₄; y
- Z₀ significa O, NH o NR³ siendo R³ alquilo C₁-C₃, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros.

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

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

60 Preferiblemente, la dispersión polimérica de agua-en-agua contiene de 0,00005 a 5,0% en peso, más preferiblemente de 0,0001 a 2,5% en peso, aún más preferiblemente 0,0005 a 1,0% en peso, todavía más

preferiblemente de 0,001 a 0,5% en peso, lo más preferiblemente de 0,005 a 0,2% en peso y, en particular de 0,01 a 0,1% en peso de uno o más emulsionantes, como se define anteriormente, sobre la base de el peso total de la dispersión polimérica de agua-en-agua.

5 En una realización preferida de la dispersión polimérica de agua-en-agua de acuerdo con invención, el peso molecular medio ponderal M_w del copolímero catiónico, que es preferiblemente sustancialmente no ramificado y no entrecruzado, es mayor que el peso molecular medio ponderal M_w del dispersante polimérico catiónico. El experto en la técnica sabe cómo medir e influir en el peso molecular medio ponderal del copolímero catiónico, por ejemplo, mediante la modificación de la concentración de iniciador, la adición de agentes de transferencia de cadena.

10 Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal se determina mediante cromatografía de penetración en gel (GPC), utilizando preferiblemente ácido fórmico al 1,5% como eluyente frente a patrones de pululano, o mediciones reológicas.

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

20 Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del copolímero catiónico, que es preferiblemente sustancialmente no ramificado y no entrecruzado, es de al menos $1.000.000 \text{ g mol}^{-1}$, Más preferiblemente al menos $1.250.000 \text{ g mol}^{-1}$, aún más preferiblemente al menos $1.500.000 \text{ g mol}^{-1}$, todavía más preferiblemente al menos $1.750.000 \text{ g mol}^{-1}$, lo más preferiblemente al menos $2.000.000 \text{ g mol}^{-1}$ y en particular al menos $2.500.000 \text{ g mol}^{-1}$.

25 Preferiblemente, la dispersidad de peso molecular M_w/M_n del copolímero catiónico, que es preferiblemente sustancialmente no ramificado y no entrecruzado, está dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferiblemente de 1,5 a 3,5 y en particular de 1,8 a 3,2. En una realización preferida, M_w/M_n está dentro del intervalo de $2,7 \pm 0,7$, más preferiblemente de $2,7 \pm 0,5$, aún más preferiblemente de $2,7 \pm 0,4$, todavía más preferiblemente de $2,7 \pm 0,3$, lo más preferiblemente de $2,7 \pm 0,2$ y en particular de $2,7 \pm 0,1$.

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

35 En una realización preferida, la razón en peso relativa del copolímero catiónico al dispersante polimérico catiónico está en el intervalo de 10:1 a 0,1:1, más preferiblemente de 9:1 a 0,25:1, aún más preferiblemente de 8:1 a 0,5:1, todavía más preferiblemente de 7:1 a 1:1, lo más preferiblemente de 6:1 a 2:1 y, en particular de 5:1 a 3:1. En otra realización preferida, la razón en peso relativa del copolímero catiónico al dispersante polimérico catiónico está dentro del intervalo de 9:1 a 0,05:1, más preferiblemente de 7:1 a 0,1:1, aún más preferiblemente de 5:1 a 0,3:1, todavía más preferiblemente de 3:1 a 0,5:1, lo más preferiblemente de 2:1 a 1:1 y, en particular de 1,5:1 a 1,2:1.

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

45 Preferiblemente, el copolímero catiónico, que es preferiblemente es sustancialmente no ramificado y no entrecruzado, es soluble en agua o expandible en agua.

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

- una viscosidad en solución (de acuerdo con Brookfield) dentro del intervalo de 500 a 5000 mPas, más preferiblemente de 800 a 3000 mPas, aún más preferiblemente de 1.000 a 2.500 mPas, lo más preferiblemente de 1.200 a 2.000 mPas y en particular de 1.400 a 1.800 mPas; y/o
- 55 • una viscosidad del producto dentro del intervalo de 1000 a 50000 mPas, más preferiblemente de 5.000 a 30.000 mPas, aún más preferiblemente de 8.000 a 25.000 mPas, lo más preferiblemente de 10.000 a 20.000 mPas, y en particular de 12000 a 19000 mPas; y/o
- 60 • una viscosidad de sal dentro del intervalo de 300 a 1000 mPas, más preferiblemente de 350 a 900 mPas, aún más preferiblemente de 400 a 850 mPas, lo más preferiblemente 450 a 800 mPas y en particular de 500 a 750 mPas.

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

ES 2 605 616 T3

de 4,5 a 10,0, lo más preferiblemente de 5,0 a 9,0.

En una realización preferida, el monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (I) se selecciona de tal manera que el valor tan delta de la dispersión polimérica de agua-en-agua de acuerdo con invención a 0,005 Hz (0,00464 Hz) en solución al 0,5% en peso a 25°C es menor que el valor de tan delta de una dispersión polimérica de agua-en-agua comparativa que se obtiene exactamente bajo las mismas condiciones de reacción excepto que el monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (I) ha sido sustituido por una cantidad equimolar de acrilato de n-butilo ($R^2 = n\text{-butilo}$). En esta realización, tan delta de la dispersión polimérica de agua en agua de acuerdo con la invención disminuyó preferiblemente al menos 1%, más preferiblemente al menos 2%, aún más preferiblemente al menos 3%, todavía más preferiblemente al menos 4%, lo más preferiblemente al menos 5% y en particular al menos 10% con respecto a dicha dispersión polimérica de agua-en-agua comparativa. En otra realización preferida, tan delta de la dispersión polimérica de agua-en-agua de acuerdo con invención disminuyó preferiblemente a lo sumo 12%, más preferiblemente a lo sumo 11%, aún más preferiblemente a lo sumo 10%, todavía más preferiblemente a lo sumo 9%, lo más preferiblemente a lo sumo 8% y en particular a lo sumo 7% con respecto a dicha dispersión polimérica de agua-en-agua comparativa.

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

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

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

componente	A	B	C	D
dispersante polimérico catiónico derivado de	monómero de acuerdo con la fórmula (II)	monómero de acuerdo con fórmula (II) donde Z_1 significa NH	Haluro de (alc)acrilamido-alquiltrialquilamónio	DIMAPA cuat.
copolímero catiónico sustancialmente no ramificado y no entrecruzado derivado de a) + b) + c):				
a) monómero catiónico etilénicamente insaturado	monómero de acuerdo con la fórmula (II)	monómero de acuerdo con fórmula (II) donde Z_1 significa O	Haluro de (alc) amonio trialquil acrililoxialquil	ADAME cuat.
b) monómero no iónico etilénicamente insaturado	monómero de acuerdo con la fórmula (III) o (IV)	monómero de acuerdo con fórmula (III)	(Alqu)acrilamida	acrilamida
c) monómero hidrófobo	monómero de acuerdo con la fórmula (I)	monómero de acuerdo con fórmula (II) donde Z_0 significa O	monómero de acuerdo con la fórmula (I) donde Z_0 significa O y R_2 significa alquilo $C_9\text{-}C_{20}$	metacrilato de isodecilo

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

componente	1	2	3	4	5	6
agua	10 a 90% en	15 a 85% en	20 a 80% en	25 a 75% en	55 a 70% en	60 a 66% en

ES 2 605 616 T3

componente	1	2	3	4	5	6
	peso	peso	peso	peso	peso	peso
emulsionante o emulsionantes	0,00005-5,0% en peso	0,0001 a 2,5% en peso	0,0005 a 1,0% en peso	0,001 a 0,5% en peso	0,005 a 0,2% en peso	0,01 a 0,1% en peso
dispersante o dispersantes poliméricos catiónicos	0,1 a 40% en peso	0,5 a 35% en peso	1,0 a 30% en peso	5,0 a 25% en peso	10 a 20% en peso	12 a 16% en peso
copolímero catiónico derivado de a) + b) + c)	0,1 a 90% en peso	1,0 a 80% en peso	2,5 a 70% en peso	5,0 a 60% en peso	10 a 40% en peso	15 a 25% en peso
a) monómero o monómeros catiónicos etilénicamente insaturados	0,1 a 25% en moles	1,0 a 22,5% en moles	5,0 a 20% en moles	7,0 a 17,5% en moles	8,0 a 15% en moles	9,0 a 13% en moles
b) monómero o monómeros no iónicos etilénicamente insaturados	50 a 98% en moles	60 a 97% en moles	70 a 96% en moles	75 a 94% en moles	80 a 92% en moles	85 a 90% en moles
c) monómero o monómeros hidrófobos	0,01 a 17,5% en moles	0,05 a 10% en moles	0,1 a 5,0% en moles	0,15 a 2,0% en moles	0,2 a 1,5% en moles	0,25 a 1,3% en moles

En la tabla anterior, todos los porcentajes en peso (% en peso) se basan en el peso total de la dispersión polimérica de agua-en-agua y todos los porcentajes en moles (% en moles) se basan en la cantidad molar total de monómeros que forman el copolímero catiónico.

Los componentes preferidos de la dispersión polimérica de agua-en-agua y su respectivo contenido resulta de las siguientes combinaciones de realizaciones A a D con las variantes 1 a 6: A¹, A², A³, A⁴, A⁵, A⁶, B¹, B², B³, B⁴, B⁵, B⁶, C¹, C², C³, C⁴, C⁵, C⁶, D¹, D², D³, D⁴, D⁵ y D⁶. Por ejemplo, "C^{4m}" significa una combinación de la realización C con la variante 4, es decir, una dispersión polimérica de agua-en-agua que contiene de 25 a 75% en peso de agua; de 0,001 a 0,5% en peso de al menos un emulsionante; de 5,0-25% en peso de al menos un dispersante polimérico catiónico derivado de haluro de (alc)acrilamidoalquiltrialquilamonio; de 5,0-60% en peso de al menos un copolímero catiónico derivado de a) de 7,0 a 17,5% en moles de al menos un haluro de (alc)acriloxialquiltrialquilamonio, b) de 75 a 94% en moles de al menos una (alc)acrilamida, c) de 0,15 a 2,0% en moles de al menos un monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula (I) donde R² significa alquilo C₉-C₂₀.

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

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

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

en peso, todavía más preferiblemente a lo sumo de 70% en peso, lo más preferiblemente a lo sumo de 68% en peso y en particular a lo sumo de 67% en peso.

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

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

25 Por lo tanto, en otras palabras, el contenido de agua de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua está preferiblemente cerca del límite de saturación. Las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención, pueden ser comercializadas en forma de concentrados estables que se diluyen antes de la aplicación individual. La disposición en forma de concentrados reduce los costes de envío y mejora el manejo individual. Sorprendentemente, se ha encontrado que la polimerización in situ de los monómeros que forman el copolímero catiónico en presencia del dispersante polimérico catiónico puede llevarse a cabo a concentraciones relativamente altas de monómero (es decir, con un contenido relativamente bajo de agua) y, por tanto, se obtiene una dispersión polimérica de agua-en-agua altamente concentrada sin requerir etapas de concentración, tal como evaporación de cantidades sustanciales de agua en exceso a vacío a temperatura elevada.

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

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

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

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

55 Además, las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención pueden contener alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con amins grasas en cantidades de hasta 30% en peso, Preferiblemente hasta 15% en peso, y más preferiblemente hasta 10% en peso, con respecto al dispersante polimérico catiónico. Más específicamente adecuados en este contexto son polialquilenglicoles, preferiblemente polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros en bloque de óxidos de propileno/etileno, con pesos moleculares de 50 a 50.000, preferiblemente de 1.500 a 30.000, alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritrol y/o sorbitol como alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con amins grasas que tienen C₆-C₂₂ en los residuos de alquilo o alquileno.

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

Preferiblemente, las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención muestran un efecto de

retención de acuerdo con el método de ensayo convencional de la Asociación Técnica de la Industria de la Pasta y del Papel (TAPPI), a saber, el método T261pm-79 (es decir, método Britt Jar), de al menos 50%, más preferiblemente de al menos 52,5%, aún más preferiblemente de al menos 55%, todavía más preferiblemente de al menos 57,5%, lo más preferiblemente de al menos 60% y en particular de al menos 62,5%.

Preferiblemente, las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención muestran una formación de la hoja de acuerdo con la norma ISO 5269 (método Rapid Köthen), de al menos 50 g m⁻², más preferiblemente de al menos 52,5 g m⁻², aún más preferiblemente de al menos 55 g m⁻², todavía más preferiblemente de al menos 57,5 g m⁻², lo más preferiblemente de al menos 60 g m⁻² y en particular de al menos 62,5 g m⁻².

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

Preferiblemente, las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención son ácidas, es decir, tienen un valor de pH por debajo de 7,0, más preferiblemente por debajo de 6,5, aún más preferiblemente por debajo de 6,0, todavía más preferiblemente por debajo de 5,5, lo más preferiblemente por debajo de 5,0 y en particular por debajo 4.5.

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

- se pueden obtener copolímeros catiónicos que tienen un peso molecular más alto que dan como resultado, entre otros, la mejora de las propiedades reológicas de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua;
- las viscosidades y la resistencia a la sal del producto son extremadamente altas - estas propiedades son particularmente deseables para la mejora de la recuperación de petróleo o en las máquinas de papel con circuito cerrado de agua; los productos que tienen altas viscosidades de productos muestran una menor tendencia a la estratificación;
- la razón molar de monómeros iónicos a monómeros no iónicos en el dispersante polimérico catiónico y/o en el copolímero catiónico puede variar dentro de amplios límites, sin deteriorar significativamente las propiedades esenciales de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua;
- la química del dispersante polimérico catiónico es sustancialmente independiente de la química del copolímero catiónico; y
- las propiedades ventajosas de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua se mantienen en condiciones de cizallamiento.

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

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

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

Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en una máquina de papel que tiene un circuito cerrado de agua. Sorprendentemente, se ha encontrado que la alta resistencia a la sal de las dispersiones

poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención es particularmente ventajosa cuando el agua del procedimiento de la máquina se recicla, por ejemplo, por razones económicas y/o ecológicas. Así, cuando el agua reciclada ya contiene una cierta cantidad de sal, esto no causa inmediatamente la precipitación del polímero de la dispersión poliméricas de agua-en-agua. La capacidad salina de la dispersión polimérica agua en agua es suficientemente alta de modo que el agua de proceso puede ser reciclada repetidamente sin deteriorar significativamente el rendimiento de la dispersión polimérica de agua-en-agua de acuerdo con la invención.

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

Sorprendentemente, se ha encontrado que las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención proporcionan un mejor rendimiento en términos de retención mejorada, particularmente en condiciones de cizallamiento, y sin embargo todavía mantienen un buen drenaje y el rendimiento de formación. Las dispersiones poliméricas de agua-en-agua floculan las fibras celulósicas y otros componentes de la provisión de partida para la fabricación de papel celulósico de manera más eficiente induciendo de este modo mejoras en la retención.

En el procedimiento para la fabricación de papel de acuerdo con la invención, la dispersión polimérica de agua-en-agua se puede añadir a la provisión de partida para la fabricación de papel como único agente de tratamiento en el procedimiento de fabricación de papel, aunque preferiblemente la dispersión polimérica de agua-en-agua puede se añade como parte de un sistema floculante multicomponente en el que la suspensión celulósica se flocula y a continuación se reflocula.

En un aspecto de la invención, la suspensión celulósica se flocula por medio de la dispersión polimérica de agua-en-agua (agente floculante) y, a continuación la suspensión celulósica se reflocula mediante una nueva adición de la dispersión polimérica de agua-en-agua (agente refloculante) o, alternativamente, por medio de otro material floculante (agente refloculante). Opcionalmente, los flóculos formados se degradan antes de ser refloculados, por ejemplo aplicando cizallamiento mecánico. Esto puede ser, por ejemplo, pasando la suspensión celulósica floculada a través de una o más etapas de cizallamiento, tal como un tamiz centrífugo o una bomba de paletas.

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

La suspensión celulósica puede ser flocula introduciendo el agente floculante en la suspensión en cualquier punto de adición adecuado. Esto puede ser por ejemplo antes de una de las etapas de bombeo o antes del tamiz centrífugo o incluso después del tamiz centrífugo. La suspensión celulósica puede ser refloculada a continuación en cualquier punto adecuado después de que haya sido floculada. El agente floculante y el agente refloculante se pueden añadir en estrecha proximidad, por ejemplo sin ninguna etapa de cizallamiento entre las adiciones.

Preferiblemente, hay al menos una etapa de cizallamiento (seleccionada preferiblemente entre etapas de limpieza, bombeo y mezclado) que separa la adición de agente floculante y el agente refloculante. De manera deseable, cuando se aplica el agente floculante antes de una etapa de cizallamiento, por ejemplo una bomba de paletas o el tamiz centrífugo, el agente refloculante pueden añadirse después de esa etapa de cizallamiento. Esto puede ser inmediatamente después de la etapa de cizallamiento o más habitualmente aún más después. Por lo tanto, el agente floculante puede añadirse antes de una bomba de paletas y el agente refloculante puede añadirse después del tamiz centrífugo.

De acuerdo con ello, se añade la dispersión polimérica de agua-en-agua como agente floculante y/o como agente refloculante.

De manera deseable, la dispersión polimérica de agua-en-agua puede añadirse a la provisión de partida a una dosis de 5 a 5000 ppm, más preferiblemente de 50 a 2500 ppm, más preferiblemente de 200 a 1.500 ppm, basada en el contenido de sólidos.

Cuando se utiliza la dispersión polimérica de agua-en-agua en un procedimiento de fabricación de papel como parte de un sistema de floculación multicomponente, se puede añadir como agente floculante y/o agente refloculante. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el sistema de floculación multicomponente comprende la dispersión polimérica de agua en agua y un material floculante diferente. Este material floculante puede ser cualquiera del grupo que consiste en polímeros solubles en agua, microesferas poliméricas insolubles en agua, polisacáridos no cocidos particulados y materiales inorgánicos. Los materiales floculantes adecuados incluyen materiales inorgánicos tales como materiales silíceos, alumbre, clorhidrato de aluminio y cloruro de polialuminio.

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

5 El material floculante puede ser un material silíceo que está en forma de una composición microparticulada aniónica. Los materiales silíceos incluyen partículas de sílice coloidal a base de sílice, microgeles, sílice, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, borosilicatos, polialuminosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas y arcillas. Las arcillas son preferiblemente arcillas expansivas, por ejemplo, pueden ser típicamente arcillas tipo bentonita. Las arcillas preferidas son expandibles en agua e incluyen arcillas que son naturalmente expandibles en agua o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo mediante intercambio de iones para hacerlas expandibles en agua. Las arcillas expandibles en agua adecuadas incluyen, pero no se limitan a arcillas referidas a menudo como hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, attapulgitas y sepiolitas.

15 Alternativamente, el material floculante es una sílice coloidal, seleccionada de entre polisilicatos y polialuminosilicatos. Esto incluye microgeles de polisilicato poliparticulados de área de superficie de más de 1.000 m²/g, por ejemplo microgeles de silicato de polialumino poliparticulados solubles en agua o ácido polisilícico con aluminato. Además, el material floculante puede ser un ácido silícico coloidal.

20 El material floculante puede ser también un borosilicato coloidal. El borosilicato coloidal puede prepararse poniendo en contacto una solución acuosa diluida de un silicato de metal alcalino con una resina de intercambio catiónico para producir un ácido silícico y a continuación formando un "talón" mezclando una solución acuosa diluida de un borato de metal alcalino con un hidróxido de metal alcalino para formar una solución acuosa que contiene de 0,01 a 30% B₂O₃, que tiene un pH de 7 a 10,5.

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

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

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

45 Un procedimiento particularmente preferido emplea un sistema de floculación multicomponente que comprende como agente floculante la dispersión polimérica de agua-en-agua y a continuación como agente refloculante un material floculante aniónico. El material floculante aniónico incluye materiales silíceos tales como sílices microparticuladas, polisilicatos, microesferas poliméricas aniónicas y polímeros aniónicos solubles en agua, incluyendo polímeros solubles en agua tanto lineales como ramificados.

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

60 Dicho otro dispersante puede ser idéntico en estructura y/o distribución de peso molecular al dispersante polimérico catiónico que está presente en la dispersión polimérica de agua-en-agua y en presencia de la cual se lleva a cabo la reacción de polimerización *in situ*. Preferiblemente, sin embargo, dicho otro dispersante polimérico catiónico difiere del dispersante polimérico catiónico que está presente en la dispersión polimérica de agua-en-agua. Las realizaciones preferidas del dispersante polimérico catiónico descrito anteriormente con respecto a la dispersión polimérica de agua-en-agua también se aplican a dicho otro dispersante polimérico catiónico que preferiblemente se

emplea adicionalmente en el procedimiento para la fabricación de papel.

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

- 5
- de 30 a 100% en peso de haluros de (alc)acrilamidoalquiltrialquilamonio, haluros de (alc)acriloil-oxialquiltrialquilamonio, haluros de alqueniiltrialquilamonio y/o haluros de dialqueniildialquilamonio; y de 0 a 70% en peso de co-monómeros no iónicos; o
 - un copolímero de epíclorhidrina y dialquilamina.

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

Métodos

20 Viscosidad de la solución:

Para determinar la viscosidad en solución de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua producidas de acuerdo con la invención, se prepara una solución al 5%. La medición requiere 340 g de dicha solución al 5%. Para este fin, la cantidad necesaria de agua desionizada se coloca en un vaso de precipitados de 400 ml. Posteriormente, el agua inicialmente introducida se agita con un agitador de dedo a una intensidad tal que se forma un cono que llega hasta el fondo del vaso de precipitados. La cantidad de dispersión de agua-en-agua requerida para producir la solución al 5% se inyecta en agua agitada introducida inicialmente como una sola porción, utilizando una jeringa desechable. A continuación, la solución se agita a 300 rpm (± 10 rpm) durante una hora. Después de reposar durante 10 minutos, la viscosidad Brookfield se determina usando un viscosímetro Brookfield RVT-DV II con un husillo de Núm. 2 a una velocidad de 10.

Viscosidad de la sal:

35 Una cantidad de 289 g de agua desionizada se pesa en un vaso de precipitados de 400 ml. Posteriormente, el agua inicialmente introducida se agita con un agitador de dedo a una intensidad tal que se forma un cono que llega hasta el fondo del vaso de precipitados. Una cantidad de 17 g de la dispersión de agua-en-agua producida de acuerdo con la invención se inyecta en el agua agitada introducida inicialmente como una sola porción, utilizando una jeringa desechable. Una vez que la dispersión de agua-en-agua se ha disuelto, se espolvorean 34 g de cloruro de sodio (calidad técnica). Después de agitar durante 60 minutos a 300 rpm (± 10 rpm), la solución se deja reposar durante otros 10 minutos. Después de eso, la viscosidad Brookfield se determina utilizando un viscosímetro Brookfield RVT-DV II con un husillo de Núm. 1 a una velocidad de 10.

Viscoelasticidad

45 La viscoelasticidad se mide a una concentración de 0,5% en peso (agitando durante 1 hora por medio de un agitador de dedo) a 25°C por medio de un viscosímetro Haake Rheostress 600. La frecuencia se fija a 0,005 Hz (0,00464 Hz). La deformación se ajusta a 0,01. El diámetro del cono (doble cono) es de 60 mm.

Aceleración de drenaje

La aceleración de drenaje se determina utilizando medidor del grado de refino Schopper-Riegler. Este método de ensayo es descrito por H. Becker y D. Zerler en "Schriftenreihe der Papiermacherschule", vol. 15, primera edición 1995, págs. 68 a 71. De acuerdo con este método de ensayo, la aceleración de drenaje resultante de la adición de dispersiones de agua-en-agua a suspensiones de pasta definidas se determina con la ayuda de un medidor del grado de refino Schopper-Riegler (Haage). Con este fin, las dispersiones de agua-en-agua se ajustan a un contenido de polímero (polímero y dispersante polimérico catiónico) de 0,01% en peso, utilizando agua totalmente desmineralizada en cada caso. El aparato de drenaje utilizado es el aparato anteriormente mencionado Schopper-Riegler, que también se utiliza en la industria de fabricación de papel para medir el grado de refino. El aparato comprende una copa de metal de 2.000 ml con un alambre en la parte inferior que se sella con un cono durante el llenado. La aceleración de drenaje se determina en una suspensión de pasta al 1% en peso fabricada de papel recuperado convencional.

Con este fin, 3 g de fibras de papel recuperado secadas al horno se ajustan con agua del grifo a 300 g de una suspensión de pasta al 1% en peso en la copa de refino Schopper-Riegler. El agente acelerador de drenaje descrito anteriormente, que consiste en una dispersión de agua-en-agua, se ajusta a una solución al 0,01% en peso. Las pruebas de drenaje se llevan a cabo con 3 concentraciones de polímero, donde 3 ml, 6 ml y 9 ml del agente de drenaje al 0,01% se diluyen cada uno con 200 ml de agua del grifo y se añade esta solución a la suspensión de fibras de papel en la copa de refino Schopper-Riegler y se completa hasta 1000 ml con agua del grifo en cada caso. El contenido de la copa se transfiere después a la cámara de llenado del aparato de Schopper-Riegler, que está cerrado en la parte inferior, y el cono de sellado es inmediatamente desbloqueado. Se mide el tiempo que se requiere para filtrar 700 ml de la suspensión de 1000 ml de fibras de papel después de la apertura del cono de sellado. Con este fin, el producto filtrado se recoge y el se registra tiempo necesario para llegar a 700 ml. Este tiempo se denomina tiempo de drenaje.

Ejemplos

Ejemplo comparativo C-0 (Sin monómero hidrófobo)

Se pesaron 243,5 g de agua desionizada, 360 g de poli(cloruro de trimetilamonio)propilacrilamida (40%), 300 g de acrilamida (50%), 62,5 g de cloruro de etilacrilato de trimetilamonio (80%), 2 g de Versenex[®] 80 así como 9,5 g de sulfato de amonio en un matraz de 2 L y se disolvieron agitando. El valor de pH se ajustó a $4 \pm 0,1$ por medio de ácido sulfúrico. La solución se purgó con nitrógeno durante 30 min y se calentó a 42°C en atmósfera de nitrógeno. Se aisló el matraz. Se añadieron 3 ml de una solución de peroxodisulfato de sodio (5%) y después de un minuto, 2 ml de VA 044 (10%). Después de alcanzar la temperatura máxima, se añadieron 6 ml de peroxodisulfato de sodio (25%) y 6 ml de sulfato de sodio (25%). Después de otros 45 minutos se añadieron 5 g de ácido cítrico y la mezcla total se agitó durante 60 min. El producto se enfrió a 22°C por medio de agua del grifo.

La reacción de polimerización produjo una dispersión altamente viscosa, incolora. Viscosidad del producto: 7920 mPas, viscosidad de la solución: 1620 mPas, viscosidad de la sal: 642 mPas.

Ejemplo de la invención I-1

Se preparó una pre-emulsión que consistía en 4 g de agua desionizada, 4 g de metacrilato de isodecilo y 0,5 g ácido Marlon AS 3 después de agitar.

Se pesaron 239 g de agua desionizada, 360 g de poli (cloruro de trimetilamonio)propilacrilamida, 298,7 g de acrilamida, 62,5 g de cloruro de etilacrilato de trimetilamonio, 2 g de Versenex[®] 80 así como 9,5 g de sulfato de amonio en un matraz de 2 L y se disolvieron agitando. El valor de pH se ajustó a $4 \pm 0,1$ por medio de ácido sulfúrico. La solución se purgó con nitrógeno durante 30 min y se calentó a 42°C en atmósfera de nitrógeno. El matraz se aisló y se añadieron 4,25 g de la pre-emulsión. Se añadieron 3 ml de una solución de peroxodisulfato de sodio (5%) y después de un minuto, se añadieron 2 ml de VA 044 (10%). Después de alcanzar la temperatura máxima, se añadieron 6 ml de peroxodisulfato de sodio (25%) y 6 ml de disulfato de sodio (25%). Después de otros 45 minutos se añadieron 5 g de ácido cítrico y la mezcla total se agitó durante 60 min. El producto se enfrió a 22°C por medio de agua del grifo.

La reacción de polimerización produjo una dispersión altamente viscosa, incolora. Viscosidad del producto: 12100 mPas, viscosidad de la solución: 1760 mPas, viscosidad de la sal: 747 mPas.

Ejemplo comparativo C-1

Se repitió la reacción de polimerización del ejemplo de la invención I-1. Sin embargo, se empleó una cantidad equimolar de acrilato de butilo en lugar de metacrilato de isodecilo. La pre-emulsión consistió en 4 g de agua desionizada, 4 g metacrilato de isodecilo y 0,5 g Marlon AS 3 y 2,4 g de esta pre-emulsión se añadieron a la mezcla de reacción acuosa.

La reacción de polimerización produjo una dispersión altamente viscosa, incolora. Viscosidad del producto: 8680 mPas, viscosidad de la solución: 1760 mPas, viscosidad de la sal: 690 mPas.

Ejemplo de la invención I-2

Se repitió la reacción de polimerización de ejemplo de la invención I-1. Sin embargo, la cantidad de metacrilato de isodecilo se aumentó a 10 g. La pre-emulsión consistió en 10 g de agua desionizada, 10 g metacrilato de isodecilo y 1,25 g Marlon AS 3 y 17 g de esta emulsión previa se añadieron a la mezcla de reacción acuosa.

La reacción de polimerización produjo una dispersión altamente viscosa, incolora. Viscosidad del producto: 18800 mPas, viscosidad de la solución: 1450 mPas, viscosidad de la sal: 580 mPas.

Ejemplo comparativo C-2

Se repitió la reacción de polimerización de ejemplo de la invención I-2. Sin embargo, se empleó una cantidad equimolar de acrilato de butilo en lugar de metacrilato de isodecilo. La pre-emulsión consistió en 10 g de agua desionizada, 10 g de acrilato de butilo y 1,25 g Marlon AS 3 y 9,6 g de esta pre-emulsión se añadieron a la mezcla de reacción acuosa.

La reacción de polimerización produjo una dispersión altamente viscosa, incolora. Viscosidad del producto: 12700 mPas, viscosidad de la solución: 1420 mPas, viscosidad de la sal: 578 mPas.

Ejemplo comparativo C-3

Se repitió la reacción de polimerización de ejemplo de la invención I-1. Sin embargo, en lugar de poli(cloruro de trimetilamoniopropilacrilamida), se emplearon 144 g de galactasol (goma guar) como dispersante.

Fue imposible disolver la cantidad de goma guar en el agua, incluso si se incrementaba la cantidad de agua a 455 g. Después de que se hubiera añadido una cierta cantidad de goma de guar, toda la mezcla se aglomeró. La polimerización fue imposible.

Las propiedades reológicas seleccionadas de las dispersiones poliméricas obtenidas en los ejemplos anteriores se resumen en la tabla a continuación:

	C-0	C-1	I-1	C-2	I-2
metacrilato de isodecilo [mol] $R^2 =$ alquilo C_{10}	-	-	0,0088	-	0,0354
acrilato de butilo [mol] $R^2 =$ alquilo C_4	-	0,0088	-	0,0352	-
tan delta a 0,00464 Hz, 25°C, 0,5% en peso	6,8	5,8	5,5	9,2	7,5
viscosidad del producto [mPas]	7920	8680	12100	12700	18800
viscosidad de la solución [mPas]	1620	1760	1760	1420	1450
viscosidad de la sal [mPas]	642	690	747	578	580

Se hace evidente de la comparación de ejemplo de la invención I-1 con el ejemplo comparativo C-1 y de la comparación del ejemplo de la invención I-2 con el ejemplo comparativo C-2, respectivamente, que las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con la invención exhiben un aumento de la viscosidad del producto, pero una viscosidad de la solución sustancialmente inalterada (I-1 vs. C-1 y I-2 vs. C-2, respectivamente). En general, las dispersiones que tienen una alta viscosidad del producto son más estables contra la sedimentación de los sólidos, puesto que la sedimentación se desacelera sustancialmente.

Además, se hace evidente que tan delta disminuye cuando la longitud de cadena del radical hidrófobo R^2 del monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (I) se incrementa (alquilo C_4 frente a alquilo C_{10}).

También se midieron la aceleración de drenaje, la retención total y de retención de cenizas de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de la invención.

La retención total mide la cantidad de partículas finas (fibras finas y cargas inorgánicas) que son retenidas en la hoja a medida que la suspensión de pasta se drena sobre la malla de formación. La retención de cenizas es una medida de la cantidad de carga inorgánica que se retiene en la hoja a medida que la suspensión de pasta se drena sobre la malla de formación.

La Figura 1 muestra la retención de cenizas de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua I-1 y I-2 de la invención en comparación con las dispersiones poliméricas de agua-en-agua C-0, C-1 y C-2 comparativas con cizallamiento y sin cizallamiento a una dosificación de 1200 ppm a 550°C (Figura 1-a) y a 900°C (Figura 1-B).

Los datos numéricos se resumen en la tabla a continuación:

ej.	retención total		retención de cenizas							
			550°C				900°C			
	cizallamiento		cizallamiento				cizallamiento			
	con	sin	con	△	sin	△	con	△	sin	△
C-0	80,17	81,31	61,96		64,27		62,02		65,20	
I-1	81,65	82,08	64,88	+4,5	66,15	+0,1	64,97	+2,8	67,36	+1,3
C-1	80,88	81,33	62,09		66,06		63,23		66,51	
I-2	80,86	81,19	64,55	+1,6	66,30	+3,9	64,61	+2,0	67,75	+4,0
C-2	81,04	81,27	63,54		63,83		63,35		65,14	
ciego	75,68	73,20	48,92		45,16		50,88		47,92	

5 Se hace evidente a partir de los datos anteriores que los valores de retención de cenizas de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con invención ($R^2 =$ alquilo C_{10}) son significativamente más altos que los valores de retención de cenizas de las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con técnica anterior ($R^2 =$ alquilo C_4), en particular en condiciones de cizallamiento (I-1 frente a C-1 y I-2 frente a C-2, respectivamente).

10 Debe hacerse hincapié en que un aumento del valor de retención de cenizas de p. ej. 1% es una ventaja desde un punto de vista económico así como ecológico. El aumento relativo (Δ) cuando se emplea un monómero hidrófobo, en donde $R^2 =$ alquilo C_{10} en lugar de un monómero en el que $R^2 =$ alquilo C_4 también se muestra en la tabla.

15 La Figura 2 muestra la eficacia de drenaje (deshidratación) de las dispersiones poliméricas de la invención de agua-en-agua I-1 y I-2 a 400 ppm (Figura 2-A), 800 ppm (Figura 2-B) y 1200 ppm (Figura 2-C) (■ ciego sin cizallamiento, □ ciego con cizallamiento, ● I-1 sin cizallamiento, ○ I-1 con cizallamiento, ▲ I-2 sin cizallamiento, △ I-2 con cizallamiento).

Se hace evidente que las dispersiones poliméricas de agua-en-agua de acuerdo con invención muestran una excelente capacidad de drenaje, incluso bajo condiciones de cizallamiento.

REIVINDICACIONES

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

- 5 (i) un dispersante polimérico catiónico y
 (ii) una composición monomérica que contiene
- 10 a) de 45 a 99% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
 b) de 0,001 a 50% en moles, de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
 c) de 0,001 a 27,5% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I)



en donde

- 20 R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
 R² significa alquilo C₅-C₂₄, preferiblemente alquilo C₉-C₂₀; y
 Z₀ significa O, NH o NR³ siendo R³ alquilo C₁-C₃, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros;

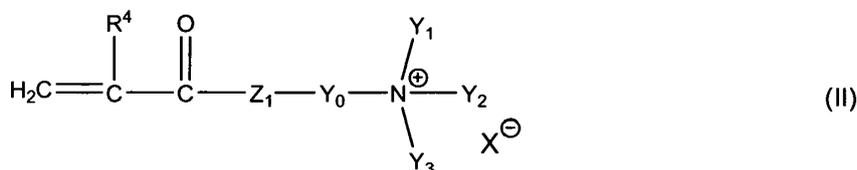
25 a una reacción de polimerización por radicales libres de tal manera que la dispersión polimérica de agua-en-agua resultante contenga un copolímero catiónico; en donde la mezcla de reacción acuosa no contiene agentes de ramificación y de entrecruzamiento de tal manera que el copolímero catiónico está sustancialmente libre de ramificación.

30 2. El método de acuerdo con reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción acuosa comprende de 0,001 a 27,5% en moles de los uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros.

3. El método de acuerdo con reivindicación 1 o 2, en donde en la fórmula general (I) R² significa alquilo C₉-C₂₀.

35 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (I) se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etil-hexilo, (met)acrilato de ciclooctilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de eicosilo.

40 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero catiónico etilénicamente insaturado es un monómero de acuerdo con la fórmula general (II)



en donde

- 50 R⁴ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
 Z₁ significa O, NH o NR⁵ siendo R⁵ alquilo C₁-C₃; e
 Y₀ significa alquileno C₂-C₆, posiblemente sustituido con uno o más grupos hidroxilo,
 Y₁, Y₂, Y₃, Independientemente entre sí, significan alquilo C₁-C₆, y
 X⁻ significa halógeno, pseudo-halógeno, acetato o SO₄CH₃.

55 6. El método de acuerdo con reivindicación 5, en donde el monómero de acuerdo con la fórmula general (II) se selecciona del grupo que consiste en sales de amonio cuaternizadas con cloruro de metilo de (met)acrilato de

dimetilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, dimetilaminometil(met)acrilamida,, dimetilaminoetil(met)acrilamida y dimetilaminopropil(met)acrilamida.

7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero no iónico se selecciona del grupo que consiste en

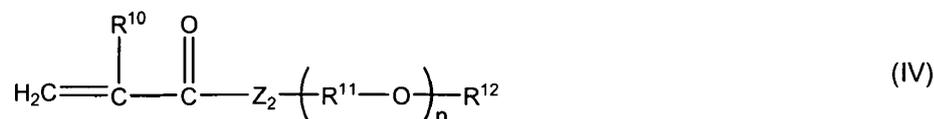
(a) monómeros no iónicos de acuerdo con fórmula general (III)



en donde

R⁶ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃, y
R⁷ y R⁸ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅; y

(b) monómeros anfífilos no iónicos de acuerdo con fórmula general (IV)



en donde

Z₂ significa O, NH o NR⁹ siendo R⁹ alquilo C₁-C₃,
R¹⁰ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃,
R¹¹ significa alquileno C₂-C₆,
R¹² significa hidrógeno, alquilo C₈-C₃₂, arilo C₈-C₃₂ y/o aralquilo C₈-C₃₂, y
n significa un número entero entre 1 y 50.

8. El método de acuerdo con reivindicación 7, en donde el monómero no iónico se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida y N-hidroxi-etil(met)acrilamida.

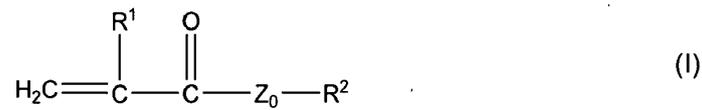
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dispersante polimérico catiónico es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio ponderal M_w de a lo sumo 2,0 × 10⁶ g/mol.

10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero no iónico etilénicamente insaturado es (met)acrilamida; el monómero catiónico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en haluros de alquil(met)acrilato de trimetilamonio, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio; y el dispersante polimérico catiónico es un polímero catiónico derivado de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en haluros de alquil(met)acrilato de trimetilamonio, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio.

11. Una dispersión poliméricas agua-en-agua que comprende

(i) un dispersante polimérico catiónico y
(ii) un copolímero catiónico derivado de una composición monomérica que contiene

a) de 45 a 99% en moles de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
b) de 0,001 a 50% en moles de uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; y
c) de 0,001 a 27,5% en moles de uno o más monómeros hidrófobos de acuerdo con fórmula general (I)



en donde

- 5 R¹ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
 R² significa alquilo C₅-C₂₄; y
 Z₀ significa O, NH o NR³ siendo R³ alquilo C₁-C₃,

10 sobre la base de la cantidad molar total de monómeros; en donde la composición monomérica no contiene agentes de ramificación y de entrecruzamiento de tal manera que el copolímero catiónico está sustancialmente libre de ramificación.

15 12. Una dispersión polimérica de agua-en-agua obtenible por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

 13. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en donde el copolímero catiónico está presente en cantidades de 5,0 a 60% en peso, sobre la base del peso total de la dispersión.

20 14. El uso de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13

- como floculante en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos,
- como espesante, o
- como agente de retención o coadyuvante de drenaje en la fabricación de papel.

25 15. Un procedimiento para la fabricación de papel, cartón o cartulina, comprendiendo el método la etapa de añadir la dispersión polimérica de agua-en-agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 a una suspensión celulósica acuosa.

Figura I-A

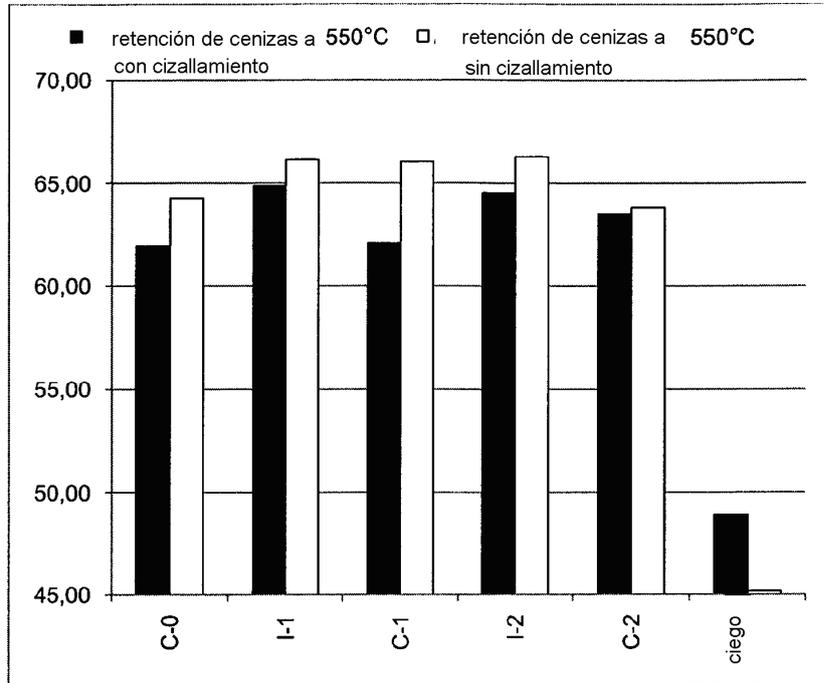


Figura 1-B

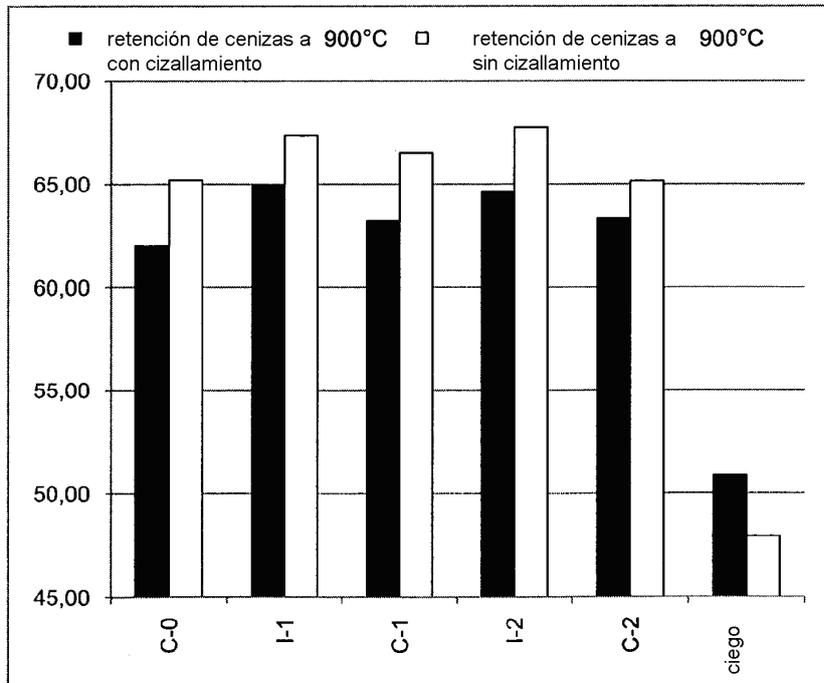


Figura 2-A

400 ppm

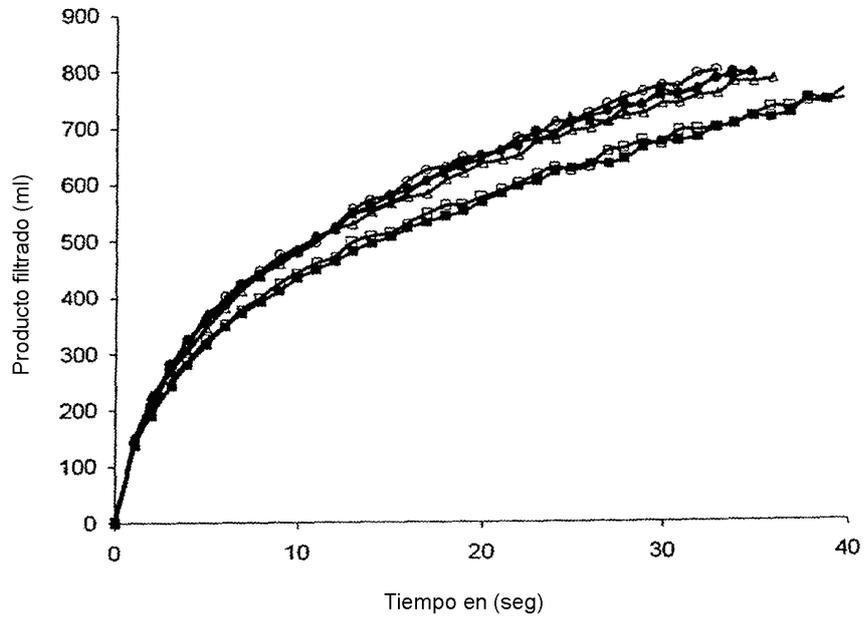


Figura 2-B

800 ppm

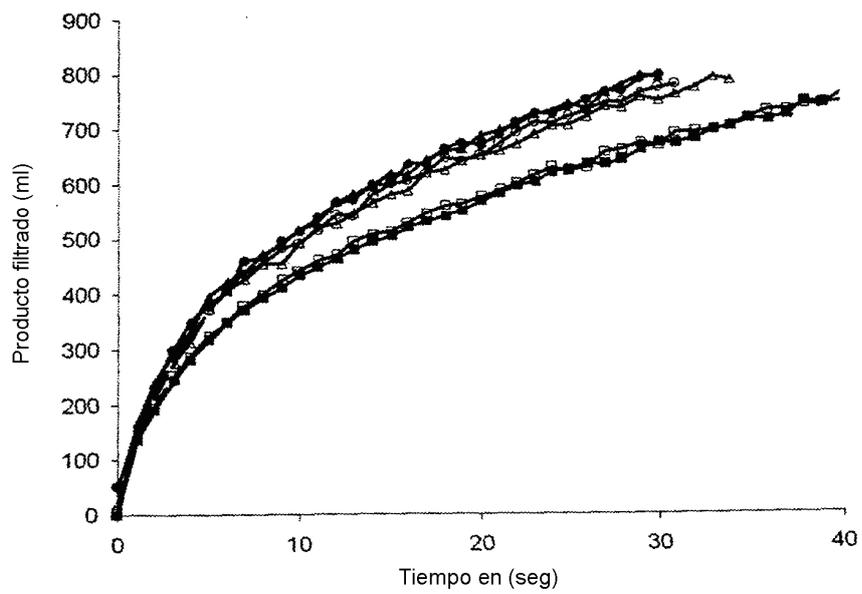


Figura 2-C

