

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 668**

51 Int. Cl.:

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 2/10 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2003 PCT/SE2003/00793**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2003 WO03097703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2003 E 03752963 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 1511776**

54 Título: **Una dispersión polimérica soluble en agua y un método de producción de una dispersión polimérica soluble en agua**

30 Prioridad:

15.05.2002 DE 10221585
15.05.2002 DE 10221584

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2019

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

STRUCK, OLIVER;
PRZYBYLA, CHRISTIAN;
JAEGER, WERNER;
HAHN, MATHIAS y
RUPPELT, DIRK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 708 668 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

Una dispersión polimérica soluble en agua y un método de producción de una dispersión polimérica soluble en agua

La presente invención se refiere a una nueva dispersión polimérica y a un método para producir una dispersión polimérica.

5 Los polímeros catiónicos, en particular los copolímeros a base de acrilamida, se utilizan comercialmente a gran escala como ayudas de procesamiento para la implementación de procedimientos de separación durante el procesamiento del agua y el tratamiento de aguas residuales, en la industria del carbón y minerales, en particular, sin embargo, en la industria del papel con el fin de mejorar la retención y acelerar la deshidratación.

10 La polimerización por radicales de los monómeros catiónicos comercialmente relevantes, tales como, por ejemplo, el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), el cloruro de (met)acrililoxietiltrimetilamonio (MADAM o ADAM), el cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio (MADAMBQ o ADAMBO), o el cloruro de trimetilmecrilamidopropilamonio (TMAPMA) puede dar lugar a polímeros catiónicos solubles en agua, denominados polielectrolitos catiónicos. Por el contrario, un polímero soluble en agua más extensamente no iónico se debe a la polimerización radical de la acrilamida. La copolimerización de acrilamida con monómeros catiónicos da lugar a la formación de copolímeros con
15 diferente densidad de carga, que depende de la proporción del monómero catiónico utilizado para la copolimerización, que se incorpora en la cadena polimérica.

De acuerdo con el estado de la técnica, la producción de estos polímeros se realiza mediante polimerización por radicales en disolución acuosa homogénea o en fase heterogénea.

20 El documento de patente US 5403883 describe la producción de dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua, formados por polimerización de una mezcla que comprende monómeros solubles en agua, hidrófobos y posiblemente anfífilicos en presencia de un agente dispersante polimérico.

El documento de patente EP 0 664 302 describe un procedimiento para la producción de dispersiones poliméricas solubles en agua.

25 Existe un objeto de la presente invención para proporcionar una dispersión soluble en agua de un polímero soluble en agua que puede mostrar una combinación de propiedades beneficiosas tales como baja viscosidad, un alto contenido activo de polímero y/o un alto peso molecular del polímero. El polímero también se puede producir sin el uso de monómeros hidrófobos o anfífilicos.

30 Este objeto se logra mediante una dispersión polimérica soluble en agua como se define en la reivindicación 1 que comprende, entre otros, un polímero disperso formado por al menos un monómero soluble en agua A y al menos un monómero catiónico soluble en agua B, al menos un estabilizante polimérico C, y al menos un polielectrolito catiónico como un coestabilizante D.

35 Existe un objeto adicional de la presente invención para proporcionar un método que hace posible la producción de una dispersión polimérica acuosa que tiene una baja viscosidad, un alto contenido activo de polímero, un alto peso molecular del polímero. Al mismo tiempo, la dispersión debería poder producirse adecuadamente de la manera más sencilla posible, y adecuadamente en ausencia de monómeros hidrófobos o anfífilicos.

40 Este objeto se logra mediante un método para producir una dispersión polimérica acuosa como se define en la reivindicación 2 que comprende, entre otros, polimerizar al menos un monómero soluble en agua A y al menos un monómero catiónico soluble en agua B en una disolución acuosa en presencia de un estabilizante polimérico C y un coestabilizante D. El método se implementa adecuadamente en una etapa, por lo que se entiende en la presente memoria que los monómeros antes descritos que reaccionan se convierten en una etapa. El método se implementa adecuadamente en un medio de reacción exenta de sal.

Por "contenido activo" se entiende en la presente memoria, el contenido total de polímeros y estabilizantes dispersos, incluidos los coestabilizantes.

45 La dispersión polimérica soluble en agua comprende un polímero disperso formado por al menos un monómero soluble en agua A de 75 a 99 % en moles, lo más preferible de 85 a 92 % en moles, y al menos un monómero catiónico soluble en agua B de 1 a 25 % en moles, lo más preferible de 8 a 15 % en moles, en función, respectivamente, del peso molecular del polímero.

La relación en moles entre el monómero A y el monómero B es adecuadamente de 99:1 a 50:50, preferiblemente de 95:5 a 75:25, lo más preferible de aproximadamente 92:8 a aproximadamente 85:15.

50 La dispersión polimérica soluble en agua comprende el estabilizante polimérico C de 0,1 a 5 % en peso, lo más preferible de 0,5 a 2 % en peso, con respecto a la masa total de la dispersión.

La dispersión polimérica acuosa comprende el coestabilizante D de 1 a 25% en peso, lo más preferible de 3 a 15 % en peso, en función, respectivamente, a la masa total de la dispersión.

Adecuadamente, la dispersión polimérica acuosa comprende de 1 a 50 % en peso del polímero disperso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso, lo más preferible de 10 a 30 % en peso, con respecto a la masa total de la dispersión.

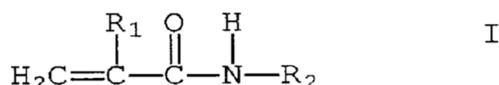
5 El peso molecular medio en peso del polímero disperso es adecuadamente de al menos 1.000.000 g/mol, adecuadamente de 1.000.000 a aproximadamente 15.000.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 3.000.000 a aproximadamente 10.000.000 g/mol, lo más preferible de aproximadamente 4.000.000 a aproximadamente 7.000.000 g/mol.

La masa total de la dispersión se define como la masa de todos los componentes de la dispersión, incluido el agua.

10 Adecuadamente, la relación de masa de estabilizantes y coestabilizantes con respecto al polímero en la dispersión polimérica acuosa (C+D)/(A+B), es < 1, también adecuadamente de aproximadamente 0.01 a < 1, preferiblemente < 0,8, también preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8 lo más preferible <0,6, también lo más preferible de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6.

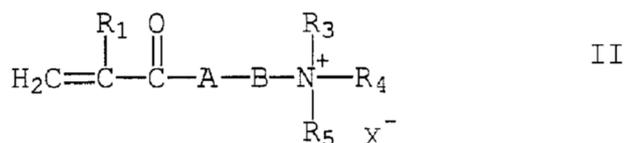
15 De acuerdo con una realización de la invención, la dispersión polimérica soluble en agua comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de un polímero que tiene un peso molecular medio M_w de al menos 10^6 g/mol que consta de 75 a 99 % en moles de al menos un monómero soluble en agua A y de 1 a 5 % en moles de al menos un monómero catiónico soluble en agua B, en función, respectivamente, del peso molecular del polímero, de 0,1 a 5 % en peso de al menos un copolímero con estructura de bloque como estabilizante polimérico C, de 1 a 25% en peso de al menos un polielectrolito catiónico como coestabilizante D, y, hasta 100 % en peso de
20 proporciones adicionales de agua, en función, respectivamente, de la masa total de dispersión, en donde la relación de masa de los estabilizantes y los coestabilizantes con respecto al polímero es (C+D)/(A+B) < 1.

Los monómeros solubles en agua, A y B, comprenden adecuadamente monómeros vinílicos, siendo preferiblemente el monómero soluble en agua A un monómero no iónico, y el monómero soluble en agua B un monómero catiónico. El monómero no iónico A es un compuesto de la fórmula general I:



25 en la que $\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo, $\text{R}_2 = \text{H}$, metilo, etilo, isopropilo, metiloilo, hidroxietilo o 2-hidroxiopropilo. Los monómeros A preferidos incluyen acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-t-butilmetacrilamida, N-metilolacrilamida, y N-metilolmetacrilamida. Lo más preferible, el monómero A es acrilamida o metacrilamida.

El monómero B es un compuesto de la fórmula general II:



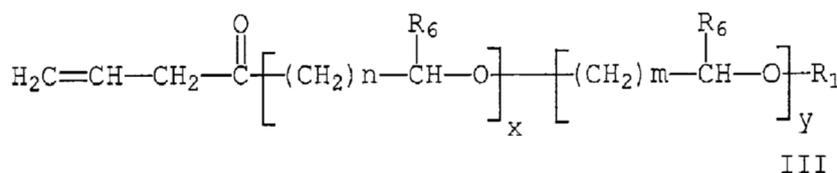
30 en la que $\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo, $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 =$ independientemente uno de otro H, alquilo (C_1-C_8), bencilo o alquilbencilo, A = NH, u O, B = alquilo (C_1-C_{10}) o hidroxialquilo (C_1-C_{10}), y, X^- = un contraión aniónico, adecuadamente un anión monovalente, por ejemplo, halógeno tal como cloruro, o sulfato de metilo. Los monómeros B preferidos incluyen cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio (ADAM-MQ), cloruro de acrililoxietilbencildimetilamonio (ADAM-BQ), cloruro de metacrililoxietiltrimetilamonio (MADAM), cloruro de metacrililoxietilbencildimetilamonio (MADAM-BQ), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (TMAPAA), cloruro de acrilamidopropilbencildimetilamonio (BDMAPAA), cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (TMAPMA) y cloruro de metacrilamidopropilbencildimetilamonio (BDMAPMA).
35

El polímero de la presente invención formado a partir de los monómeros A y B se puede preparar en ausencia de monómeros hidrófobos y anfífilos. Sin embargo, es obvio que también pueden estar presentes monómeros hidrófobos y anfífilos. Los ejemplos de monómeros hidrófobos adecuados incluyen: estireno, alfa-metilestireno, p-metilestireno, p-vinitolueno, vinilciclopentano, vinilciclohexano, vinilciclooctano, isobuteno, 2-metilbuteno-1, hexeno-1, 2-metilhexeno-1, 2-propilhexeno-1, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de ciclooctilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de 4-metilfenilo, (met)acrilato de 4-metoxifenilo. Además, se pueden usar etileno, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilo u otros compuestos predominantemente (ar)alifáticos con dobles enlaces polimerizables. Los ejemplos de monómeros hidrófobos preferidos incluyen: (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (metil)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,3,5-
50

trimetilciclohexilo, (met)acrilato de ciclooctilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de 4-metilfenilo, y (met)acrilato de 4-metoxifenilo. La cantidad de monómeros hidrófobos es adecuadamente menor que 5 % en moles, preferiblemente menor que 1 % en moles en el polímero disperso.

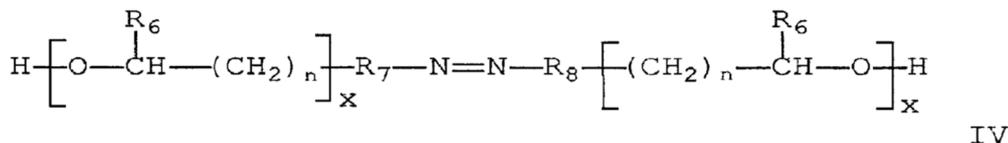
- 5 El estabilizante polimérico C es un copolímero formado por al menos un monómero que es cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de vinilpiridinio, cloruro de N-vinilimidazolina, cloruro de vinilbenciltrimetilamonio y/o mezclas de los mismos, y/o compuestos de la fórmula general II, y al menos un compuesto de al menos una de las fórmulas generales III, IV, y V. En una realización de la invención, el estabilizante polimérico C es adecuadamente un copolímero aleatorio. En este caso, el estabilizante polimérico C comprende adecuadamente una unidad monomérica que se origina a partir de un compuesto de al menos una de las fórmulas generales III o V.
- 10 En otra realización de la invención, el estabilizante polimérico C es adecuadamente un copolímero de bloques. En este caso, el estabilizante polimérico C comprende adecuadamente una unidad monomérica que se origina a partir de un compuesto de la fórmula general IV. En este caso, el estabilizante polimérico C también puede comprender unidades monoméricas que se originan a partir de compuestos de las fórmulas generales III y/o V.

Un compuesto de la fórmula general III es un poliéter con grupo monofuncionalmente alilo terminal:



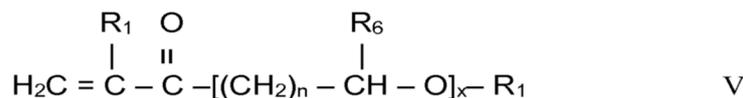
- 15 en la que $\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo, $\text{R}_6 =$ independientemente uno de otro H, metilo, o etilo, $n = 1$ o 3, $m =$ de 1 a 3, $x =$ de 5 a 50, e $y =$ de 5 a 50.

Un compuesto de la fórmula general IV es un macroiniciador:



- 20 en la que $\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo, $\text{R}_6 =$ independientemente uno de otro H, metilo, o etilo, $\text{R}_7, \text{R}_8 =$ independientemente uno de otro alquilo, cianoalquilo, o carbalcoxialquilo, (C_1-C_8), $n = 1$ o 3 y $x =$ de 5 a 100.

Un compuesto de fórmula general V es un poliéter con grupo monofuncionalmente vinilo terminal:



en la que $\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo, $\text{R}_6 = \text{H}$, metilo o etilo, $n = 1$ o 3 y $x =$ de 5 a 50.

- 25 El estabilizante polimérico C también puede ser una mezcla de los copolímeros anteriormente mencionados.

El estabilizante polimérico C comprende adecuadamente de 80 a 99,9 % en moles de monómero o monómeros que pertenecen al grupo de monómeros catiónicos II, preferiblemente de 90 a 99% en moles, lo más preferible de 92 a 98,5 % en moles.

- 30 El estabilizante polimérico C comprende adecuadamente de 0,1 a 20 % en moles de monómero o monómeros que pertenecen a las fórmulas generales IV, V, y VI, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en moles, lo más preferible de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 8 % en moles.

El estabilizante polimérico C tiene adecuadamente un peso molecular de 20.000 a aproximadamente 3.000.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 2.000.000 g/mol, lo más preferible de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 800.000 g/mol.

- 35 El coestabilizante D es polímero de DACMAC.

El coestabilizante D tiene adecuadamente un peso molecular de 1.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 100.000 g/mol, lo más preferible de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000 g/mol.

- 40 La dispersión polimérica acuosa es adecuadamente una dispersión exenta de sal. Por "exenta de sal" se entiende en la presente memoria que no está presente una cantidad sustancial de una sal de anión polivalente inorgánica. Por

"cantidad sustancial" se entiende adecuadamente en la presente memoria menos de 1 % en peso, preferiblemente menos de 0,5 % en peso, lo más preferible menos de 0,1 % en peso.

5 Las dispersiones poliméricas solubles en agua de la invención muestran una viscosidad comparativamente baja también en contenidos activos comparativamente altos. Esto da lugar a una mejora sustancial en la capacidad de manejar y procesar dispersiones poliméricas. La viscosidad de Brookfield a 25 °C de la dispersión polimérica soluble en agua es adecuadamente de 100 a 10.000 mPas, preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 mPas, lo más preferible de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000 mPas.

El equilibrio hidrofílico-hidrófobo del estabilizante polimérico C o las mezclas de estabilizantes se optimiza adecuadamente con respecto al coestabilizante usado o la mezcla de coestabilizantes usada.

10 El método comprende adecuadamente la polimerización en un medio de reacción exento de sal. La polimerización se implementa adecuadamente en presencia de un iniciador de radicales. Adecuadamente, se usa un peróxido soluble en agua o un iniciador azo soluble en agua como iniciador de radicales tal como, por ejemplo, V50, VA044 (Firm Wako). La cantidad de iniciador en la mezcla de reacción es adecuadamente de aproximadamente 10^{-5} a aproximadamente 1 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 10^{-4} a aproximadamente 10^{-1} en peso con respecto a la masa total de la dispersión. El iniciador se puede añadir en total al inicio de la polimerización, pero también es posible que la dosificación se efectúe a lo largo de todo el curso de la polimerización. De manera similar, los monómeros A) y B) se pueden añadir en total o como un flujo de entrada durante todo el curso de la polimerización. La temperatura de polimerización es adecuadamente de 0 a 100°C, preferiblemente de 40 a 80 °C.

15 Preferiblemente, el método se implementa bajo un gas protector, por ejemplo, una atmósfera de argón. La conversión final es adecuadamente superior al 99 % en peso, preferiblemente superior al 99,9 % en peso, con respecto a los monómeros A y B. La duración de la reacción es adecuadamente de 1 a 24 horas.

La presente invención se refiere además a una dispersión polimérica soluble en agua que se puede obtener por un método como se ha descrito anteriormente.

25 Las dispersiones poliméricas solubles en agua se usan adecuadamente a gran escala como ayudas de procesamiento para la implementación de procedimientos de separación en el procesamiento de agua y el tratamiento de aguas residuales, en la industria del carbón y minerales, en particular, sin embargo, en la industria del papel con el fin de mejorar la retención y para acelerar la deshidratación.

30 Una dispersión polimérica se puede usar como ayuda de retención para la fabricación de papel, como agente espesante y/o como agente de mejora del suelo. La ausencia preferida de disolventes orgánicos garantiza un manejo seguro y un uso ecológicamente seguro de la dispersión polimérica de acuerdo con la invención, por ejemplo, como medio de retención para la producción de papel.

35 Finalmente, se describe un procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, y cargas opcionales, que comprende añadir a la suspensión una dispersión polimérica soluble en agua de acuerdo con la invención, formar y drenar la suspensión sobre un alambre. Adecuadamente, se pueden añadir uno o más componentes adicionales a la suspensión. Los ejemplos de dichos componentes adicionales incluyen partículas orgánicas aniónicas, por ejemplo, partículas a base de sílice y bentonita, y polímeros aniónicos, así como catiónicos.

A continuación, se intentará explicar con más detalle el objeto según la invención con referencia a los siguientes ejemplos, sin restringir dicho objeto a la amplitud de estas realizaciones.

40 Ejemplos

Ejemplo 1

45 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAM al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de pol-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 2

50 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de poli-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-acrilato) (45/45/10 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10%, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 3

5 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-acrilato) (45/45/10 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan a 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 4

10 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 645 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %.

15 La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 5

20 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 645 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %.

La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 6

25 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-acrilato) (45/45/10 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %.

30 La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 7

35 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ) (70/30 % en moles), 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 645 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %.

La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 8

40 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ) (50/50 % en moles), 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 645 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %.

45 Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %.

La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 9

50 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ) (70/30 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %.

Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %.

La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 10

5 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ) (50/50 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 695 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 11

10 Se desgasifican 213 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 45 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ) (70/30 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 505,5 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 1, 2, 3, 4, 5 horas, se añaden en dosis, respectivamente, 2,1 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 12

20 Se desgasifican 213 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 45 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-acrilato) (45/50/10 % en moles), 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 555,5 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 1, 2, 3, 4, 5 horas, se añaden en dosis, respectivamente, 2,1 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 13

30 Se desgasifican 213 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 45 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-acrilato) (45/45/10 % en moles), 112,5 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 150 g de disolución de poli-TMAPMA al 30 %, 15 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 443 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 1, 2, 3, 4, 5 horas, se añaden en dosis, respectivamente, 2,1 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 14

40 Se desgasifican 213 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 45 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(DADMAC/ADAM-MQ) (70/30 % en moles), 112,5 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 150 g de disolución de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 443 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 1, 2, 3, 4, 5 horas, se añaden en dosis, respectivamente, 2,1 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 15

50 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 16

55 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de poli(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG, 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C

durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 17

5 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG, 200 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 595 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 18 (según la invención)

15 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 645 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 19 (según la invención)

20 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 10 g de estabilizante de poli-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG, 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 645 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 20

25 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(ADAM-MQ/ADAM) BQ)-b-PEG, 150 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 645 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 21

35 Se desgasifican 213 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 45 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli (ADAM-MQ/ADAM)BQ)-b-PEG, 75 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 100 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 530,5 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 1, 2, 3, 4, 5 horas, se añaden en dosis, respectivamente, 2,1 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 22

45 Se desgasifican 213 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 45 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(ADAM-MQ/ADAM)BQ)-b-PEG, 112,5 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 150 g de disolución acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 443 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 1, 2, 3, 4, 5 horas, se añaden en dosis, respectivamente, 2,1 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %. Después de 6 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10 %. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 23

50 Se desgasifican 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 %, 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 %, 5 g de estabilizante de poli-DADMAC, modificado con copoliéter de bloque (HLB 6,9, 10 % en moles), 5 g de estabilizante de poli(ADAM-MQ/ADAM)BQ)-b-PEG, 112,5 g de disolución acuosa de poli-DADMAC al 40 %, 150 g de disolución

5 acuosa de poli-TMAPMA al 30 %, 5 g de disolución de EDTA al 10 %, 10 g de glicerina y 353,5 g de agua, en un reactor con argón y se calientan hasta 50 °C durante la agitación. A continuación, se añade 1 ml de disolución acuosa de V50 al 1 %. Después de 5 horas, se añade en dosis una mezcla de 142 g de disolución acuosa de AAm al 50 % y 37 g de disolución acuosa de ADAM-BQ al 80 % durante 10 horas. Después de 18 horas, la temperatura se aumenta hasta 60 °C y se añaden 3 ml de disolución de V50 al 10%. La polimerización se termina después de 2 horas más.

Ejemplo 24 (ensayo de aplicación)

10 Se llevaron a cabo ensayos de aplicación con respecto a la retención y deshidratación en procedimientos de fabricación de papel. A una mezcla de 4 g/L con una conductividad de 7 mS/cm se añadió una dispersión polimérica de acuerdo con la invención y una dispersión polimérica disponible comercialmente similar como referencia que no contenía coestabilizante D.

La turbidez (NTU) y el tiempo o tiempos de retención se midieron a diferentes cargas de polímero.

15 Se sometieron a ensayo dos dispersiones poliméricas diferentes (I) y (II). La primera dispersión polimérica (I) se produjo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, pero con una disolución acuosa de poli-DADMAC utilizada en lugar de la disolución de poli-TMAPMA, y la cantidad de monómeros A y B, y estabilizantes C y coestabilizantes D, se seleccionaron de modo que la relación C+D/A+B fuese de aproximadamente 0,5. El contenido activo fue de del 32 % en peso.

La segunda dispersión polimérica (II) se produjo de acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, pero la cantidad de monómeros A y B, y estabilizantes C y coestabilizantes D, se seleccionaron de modo que la relación C+D/A+B fuese de aproximadamente 0,5 según el Ejemplo 22. El contenido activo fue del 26 % en peso.

20 Los ensayos de retención/deshidratación se realizaron en dos ocasiones diferentes, por lo tanto, con diferente suministro de lotes.

Tabla 1. Ensayos con la dispersión polimérica (I) (según la invención)

Dispersión polimérica	Relación de estabilizantes(s)/polímero, (C+D)/(A+B)	Carga de polímero (kg/t)	Ensayo de aplicación	
			Turbidez (NTU)	Tiempo de retención (s)
II	0,5	0,5	47	11,8
II	0,5	1,0	27	7,2
Referencia (comparativa)	1,2	0,5	52	12,5
Referencia (comparativa)	1,2	1,0	34	10,0

Tabla 2. Ensayos con la dispersión polimérica (II)

Dispersión polimérica	Relación de estabilizantes(s)/polímero, (C+D)/(A+B)	Carga de polímero (kg/t)	Ensayo de aplicación	
			Turbidez (NTU)	Tiempo de retención (s)
II	0,5	0,5	60	11,6
II	0,5	1,0	48	7,8
Referencia (comparativa)	1,2	0,5	70	14,2
Referencia (comparativa)	1,2	1,0	66	12,0

25 La viscosidad del procedimiento fue inferior a 3.000 mPas para ambas dispersiones. Se concluye que las dispersiones que utilizan dispersantes de acuerdo con la invención muestran excelentes resultados en retención y deshidratación.

Ejemplo 25

Se sometieron a ensayo las dispersiones poliméricas (I) y (II) del Ejemplo 24 para determinar la vida útil, medida como estabilidad a la sedimentación. Las muestras de las dispersiones se centrifugaron durante 30 minutos a 3.000 rpm. Se determinó la cantidad de sedimento polimérico de cada muestra.

5

Tabla 3. Estabilidad a la sedimentación

Dispersión polimérica	Contenido activo (%)	Cantidad de sedimento polimérico (%)
I	32	0
II	26	0

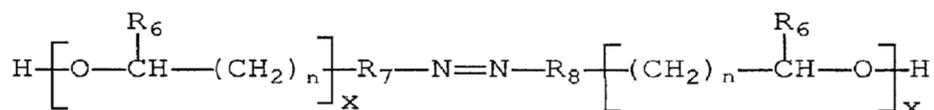
Se concluye que las dispersiones poliméricas con larga vida útil se pueden obtener mediante la presente invención, también con contenidos activos elevados.

m = de 1 a 3,

x = de 5 a 50, e

y = de 5 a 50,

(iii) la fórmula general IV es un macroiniciador:



5 IV

en la que,

R₁ = H, o metilo,

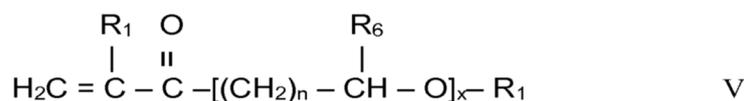
R₆ = independientemente uno de otro H, metilo, o etilo,

R₇, R₈ = independientemente uno de otro alquilo, cianoalquilo, o carbalcoxialquilo, (C₁-C₈),

10 n = 1 o 3,

x = de 5 a 100, y

(iv) la fórmula general V es un poliéter con grupo monofuncionalmente vinilo terminal:



V

en la que,

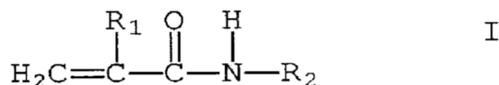
15 R₁ = H, o metilo,

R₆ = H, metilo, o etilo,

n = 1 o 3 y

x = de 5 a 50;

(v) la fórmula general I es:



I

20

en la que,

R₁ = H, o metilo,

R₂ = H, metilo, etilo, isopropilo, metiloilo, hidroxietilo o 2-hidroxipropilo; y

el coestabilizante D es un polímero de DADMAC.

25

2. Un método de producir una dispersión polimérica soluble en agua que comprende polimerizar de 75 a 99 % en moles de la menos un monómero soluble en agua A, seleccionado a partir de los compuestos de la fórmula general (I), y de 1 a 25 % en moles de al menos un monómero catiónico soluble en agua B, seleccionado a partir de los compuestos de la fórmula general (II), en presencia de 0,1 a 5 % en peso, con respecto a la masa total de la dispersión, de un estabilizante polimérico C, y de 1 a 25 % en peso, con respecto a la masa total de la dispersión, de un polielectrolito catiónico como coestabilizante D, implementado en un medio de reacción con menos de 1 % en peso de una sal de anión polivalente inorgánica presente, en donde la relación de masa de estabilizantes y coestabilizantes con respecto al polímero disperso es

30

$$\frac{C + D}{A + B} < 1$$

el estabilizante polimérico C es un copolímero que comprende:

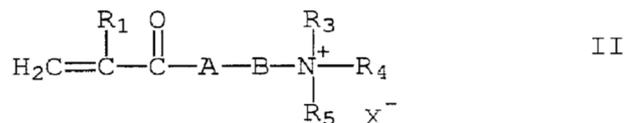
- al menos un monómero seleccionado del grupo cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de vinilpiridinio, cloruro de N-vinilimidazolina, cloruro de vinilbenciltrimetilamonio y mezclas de los mismos,

y/o

5 compuestos de la fórmula general II, y

- al menos uno de los compuestos de las fórmulas generales III, IV, y V; en donde

(i) la fórmula general II es:



en la que

10 $\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo,

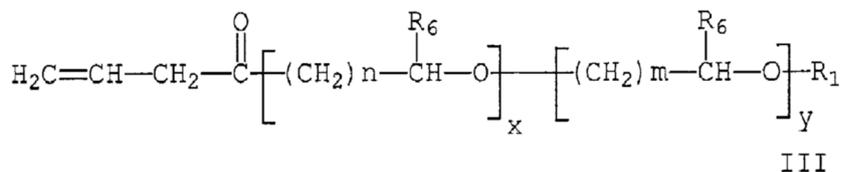
$\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 =$ independientemente uno de otro H, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$), bencilo o alquibencilo,

$\text{A} = \text{NH}$, O,

$\text{B} =$ alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidroxialquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$),

$\text{X}^- =$ un contraión aniónico,

15 (ii) la fórmula general III es un poliéter con grupo monofuncionalmente alilo terminal:



en la que,

$\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo,

$\text{R}_6 =$ independientemente uno de otro H, metilo, o etilo,

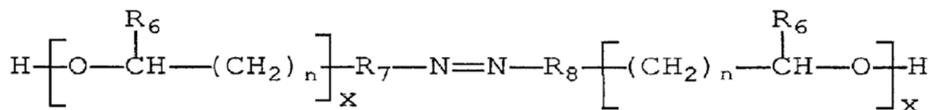
20 $n = 1$ o 3,

$m =$ de 1 a 3,

$x =$ de 5 a 50, e

$y =$ de 5 a 50,

(iii) la fórmula general IV es un macroiniciador:



25

en la que,

$\text{R}_1 = \text{H}$, o metilo,

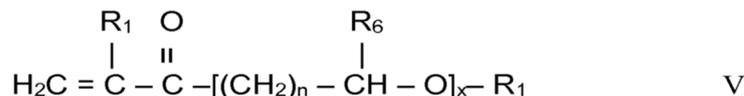
$\text{R}_6 =$ independientemente uno de otro H, metilo, o etilo,

$\text{R}_7, \text{R}_8 =$ independientemente uno de otro alquilo, cianoalquilo, o carbalcoxialquilo, ($\text{C}_1\text{-C}_8$),

n = 1 o 3,

x = de 5 a 100, y

(iv) la fórmula general V es un poliéter con grupo monofuncionalmente vinilo terminal:



5 en la que,

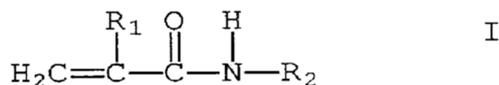
R₁ = H, o metilo,

R₆ = H, metilo, o etilo,

n = 1 o 3 y

x = de 5 a 50;

10 (v) la fórmula general I es:



en la que,

R₁ = H, o metilo,

R₂ = H, metilo, etilo, isopropilo, metiloilo, hidroxietilo o 2-hidroxipropilo; y

15 el coestabilizante D es un polímero de DADMAC.

3. Una dispersión polimérica soluble en agua de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la dispersión polimérica comprende de 1 a 25 % en peso del polímero disperso.

4. Una dispersión polimérica soluble en agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, caracterizada porque el estabilizante polimérico C tiene un peso molecular entre 20.000 y 3.000.000 g/mol.

20 5. Una dispersión polimérica soluble en agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-4, caracterizada porque el estabilizante polimérico C es un copolímero de bloque.

6. Una dispersión polimérica soluble en agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-4, caracterizada porque el estabilizante polimérico C es un copolímero aleatorio.

25 7. Una dispersión polimérica soluble en agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-6, caracterizada porque el coestabilizante D es un polielectrolito catiónico con un peso molecular entre 1.000 y 500.000 g/mol.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se implementa en una etapa.

9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 u 8, caracterizado porque la polimerización se implementa en un medio de reacción exento de sal.