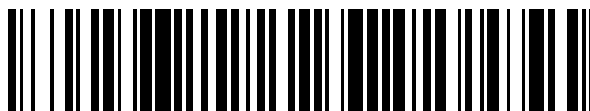


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 575**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2014 PCT/EP2014/050399**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14111316**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2014 E 14700301 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2945970**

54 Título: **Dispersiones poliméricas de alto peso molecular**

30 Prioridad:

**16.01.2013 EP 13151526**

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

**18.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRÖCHER, MARKUS;  
SIEVERLING, NATHALIE;  
WOEBEL, FRANZ-WOLFGANG y  
BOEKEL, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro**

**ES 2 731 575 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

Dispersiones poliméricas de alto peso molecular.

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a dispersiones poliméricas, métodos para su preparación y su uso. Las dispersiones poliméricas se preparan en una reacción de polimerización por radicales que se inicia mediante una combinación de diferentes iniciadores. Las dispersiones poliméricas son útiles, entre otras cosas, como floculantes, adyuvantes de deshidratación (drenaje) y adyuvantes de retención en la fabricación de papel.

## 10 TÉCNICA ANTECEDENTE

En la fabricación de papel, se forma una pasta para la fabricación de papel, es decir, una suspensión acuosa de fibra celulósica que tiene un contenido de agua generalmente superior al 95% en peso en una hoja de papel que tiene típicamente un contenido de agua inferior al 5% en peso. Por lo tanto, los aspectos de deshidratación (drenaje) y retención de la fabricación de papel son importantes para la eficiencia y el coste de la fabricación. Típicamente, un material delgado celulósico se drena en un tamiz móvil para formar una hoja que luego se seca. Es bien sabido aplicar polímeros solubles en agua a la suspensión celulósica para efectuar la floculación de los sólidos celulósicos y mejorar el drenaje en el tamiz móvil. De acuerdo con un método bien conocido para la fabricación de papel, se forma una suspensión celulósica, floculada por medio de un floculante, se cizalla mecánicamente, opcionalmente se re-flocula por medio de un re-floculante, se drena en un tamiz para formar una hoja y luego se seca.

20 El documento DE-A 44 06 624 desvela dispersiones poliméricas acuosas de baja viscosidad y reticuladas que se preparan polimerizando un monómero soluble en agua, opcionalmente un monómero hidrófobo y un reticulante en presencia de un dispersante polimérico. Las dispersiones son útiles como espesantes, floculantes y adyuvantes de retención.

25 El documento DE-A 195 32 229 desvela dispersiones poliméricas acuosas reticulables y reticuladas que se preparan polimerizando un monómero soluble en agua, un compuesto de N-metilol reticulable, opcionalmente un reticulante y opcionalmente un monómero hidrófobo en presencia de un dispersante polimérico. Las dispersiones poliméricas son útiles como espesantes, adyuvantes de floculación, adyuvantes de retención en la fabricación de papel y adhesivos, particularmente como recubrimientos de papel de pared.

30 El documento US 5.840.804 desvela un método para producir dispersiones poliméricas solubles en agua a base de agua de baja viscosidad que tienen una alta concentración de la sustancia principal que comprende polimerizar los siguientes componentes monoméricos: (a1) el 50-99,999% en peso de al menos un monómero soluble en agua; (a2) el 0,001-1% en peso de al menos un monómero de reticulación con al menos dos grupos polimerizables por radicales etilénicamente insaturados; (a3) el 0-30% en peso, particularmente el 1-25% en peso, de al menos un monómero hidrófobo; y (a4) el 0-25% en peso, particularmente el 0,1-15% en peso, de al menos un monómero anfífilo, en solución acuosa, en presencia de al menos dispersante polimérico, para formar un polímero (A), donde la suma de las cantidades de los componentes representados por los monómeros (a1), (a2), (a3), y (a4) es el 100% en peso de los monómeros, el peso molecular promedio en peso del polímero resultante (A) es de al menos 500.000 Dalton, y el polímero (A) es incompatible con el dispersante.

40 El documento US 2008/033094 (A1) se refiere a una dispersión polimérica de agua en aceite que comprende un polímero (A) que tiene un contenido de monómero catiónico de al menos el 55% en peso y al menos un polímero dispersante (B) basado en dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizadas que tienen un peso molecular promedio de más de 350.000 a 1 millón g/mol.

45 El documento US 2009/050571 (A1) desvela dispersiones poliméricas de agua en agua que contienen un polímero (A) con una fracción de monómero catiónico de hasta el 60% en peso y al menos un dispersante polimérico (B), basado en dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cationizadas con un peso molecular promedio de entre 75.000 y 350.000 g/mol.

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

## RESUMEN DE LA INVENCION

50 Un primer aspecto de la invención se refiere a un método para fabricar una dispersión polimérica que comprende las etapas de

(A) preparar una mezcla de reacción que comprende

(i) un dispersante polimérico; y

(ii) una composición monomérica que comprende monómeros polimerizables por radicales;

(B) opcionalmente, calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a la temperatura ambiente;

5 (C) polimerizar los monómeros polimerizables por radicales añadiéndolos a la mezcla de reacción de forma secuencial o simultánea

(iii) una cantidad predeterminada de un sistema iniciador redox que comprende un agente oxidante y un agente reductor;

(iv) una cantidad predeterminada de un primer iniciador radicalario auxiliar; y

(v) una cantidad predeterminada de un segundo iniciador radicalario auxiliar;

10 en el que el segundo iniciador no es idéntico al agente oxidante que está comprendido en el sistema iniciador redox, ni al primer iniciador radicalario;

15 con la condición de que al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar, y al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar se añada a la mezcla de reacción antes de que polimerice el 90% en moles de los monómeros polimerizables por radicales, que originalmente estaban contenidos en la composición monomérica; y

(D) opcionalmente, reducir el contenido de monómero residual añadiendo a la mezcla de reacción

20 - el resto de dicha cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, el resto de dicha cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar, y/o el resto de dicha cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar; y/o

- un tercer iniciador radicalario auxiliar.

Se ha descubierto sorprendentemente que las dispersiones poliméricas obtenidas de este modo tienen propiedades mejoradas, particularmente en condiciones de cizallamiento, con respecto a la deshidratación del lodo, la retención de papel y la retención de cenizas.

25 La polimerización in situ en la etapa (C) de los monómeros polimerizables por radicales en presencia del dispersante polimérico produce una dispersión polimérica, en la que el polímero resultante que se obtiene en la etapa (C) se intercala en el dispersante polimérico formando así un complejo interpenetrante.

30 Las dispersiones poliméricas de este tipo no pueden obtenerse polimerizando los monómeros en ausencia del dispersante polimérico y añadiendo el dispersante polimérico posteriormente, sino que requieren la presencia del dispersante polimérico durante la reacción de polimerización in situ. De lo contrario, se obtienen diferentes productos que exhiben diferentes propiedades. En particular, cuando se añade una dispersión de un dispersante polimérico a una dispersión polimérica que se ha obtenido por separado polimerizando los monómeros polimerizables por radicales, se obtendría un bloque de gel que no podría ser manejado adecuadamente. Dependiendo de la concentración total de los monómeros, sería prácticamente imposible distribuir homogéneamente el dispersante polimérico en el disolvente de la dispersión polimérica para formar un complejo interpenetrante. Además, cuando se intenta introducir posteriormente el dispersante polimérico en forma de una solución, el contenido de disolvente del mismo diluiría la composición global.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

40 La figura 1 muestra las viscosidades de la salmuera (mostradas como barras) y las viscosidades del producto (mostradas como □) de la dispersión polimérica PI-1 de la invención y la dispersión polimérica comparativa PC-1.

La figura 2 muestra el comportamiento de reducción de la dispersión polimérica PI-1 de la invención y las dispersiones poliméricas comparativas PC-1a y PC-1b.

La figura 3 muestra las viscosidades de salmuera de la dispersión polimérica PI-2 de la invención y la dispersión polimérica comparativa PC-2.

45 La figura 4 muestra el impacto positivo sobre la retención a 500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-2 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-2 y el blanco.

La figura 5 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 550°C y 500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-2 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-2 y el blanco.

La figura 6 muestra el mejor rendimiento de deshidratación de la dispersión polimérica PI-2 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-2 y el blanco.

La figura 7 muestra el mejor rendimiento de deshidratación de la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1.

5 La figura 8 muestra el impacto positivo sobre la retención a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

La figura 9 muestra el impacto positivo sobre el drenaje a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

10 La figura 10 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

La Figura 11 muestra el impacto positivo sobre la retención para la dispersión polimérica PI-1 de la invención y la combinación de PI-1 y aditivo en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

La figura 12 muestra el impacto positivo sobre el drenaje para la dispersión polimérica PI-1 de la invención y la combinación de PI-1 y aditivo en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

15 La figura 13 muestra el impacto positivo sobre la retención a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

La figura 14 muestra el impacto positivo sobre el drenaje a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

20 La figura 15 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

La figura 16 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 1000 y 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención con bajos activos y alta sal en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1, PC-1 con bajos activos correspondientes y el blanco.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "(alq)acrilato" se referirá al alquiacrilato así como al acrilato. Por analogía, el término "(met)acrilato" se referirá al metacrilato así como al acrilato.

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

30 Para los fines de la memoria descriptiva, "alquilo" significa cualquier hidrocarburo saturado lineal, ramificado y/o cíclico que tenga un solo socio de unión, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 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-etilhexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, metilciclohexilo, metilciclohexileno, adamantilo, y similares.

35 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "alquilenos" significará cualquier hidrocarburo lineal, ramificado y/o cíclico saturado que tenga dos socios de unión, tales como  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ .

40 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "soluble en agua", particularmente cuando se refiere a la solubilidad en agua de los monómeros, se refiere preferentemente a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos  $10 \text{ g l}^{-1}$ , más preferentemente al menos  $25 \text{ g l}^{-1}$ , aún más preferentemente al menos  $50 \text{ g l}^{-1}$ , todavía más preferentemente al menos  $100 \text{ g l}^{-1}$ , de la forma más preferente al menos  $250 \text{ g l}^{-1}$  y en particular al menos  $500 \text{ g l}^{-1}$ . Para los fines de la memoria descriptiva, el término "soluble en agua", particularmente cuando se refiere a la solubilidad en agua de los polímeros, se refiere preferentemente a una solubilidad en agua pura a temperatura ambiente de al menos  $1,0 \text{ g l}^{-1}$ , más preferentemente al menos  $2,5 \text{ g l}^{-1}$ , aún más preferentemente al menos  $5,0 \text{ g l}^{-1}$ , todavía más preferentemente al menos  $10,0 \text{ g l}^{-1}$ , de la forma más preferente al menos  $25,0 \text{ g l}^{-1}$  y en particular al menos  $50,0 \text{ g l}^{-1}$ .

45 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "hinchable en agua" significa preferentemente que el polímero, preferentemente el polímero que se obtiene en la etapa (C), aunque no es soluble en agua, absorbe una cantidad apreciable de agua. Típicamente, el peso del polímero aumenta en al menos 2% en peso, preferentemente al menos el 5% en peso, después de ser sumergido en agua a temperatura ambiente, por ejemplo,  $25^\circ\text{C}$ , durante 1 hora, más preferentemente en aproximadamente 60 a aproximadamente 100 veces su peso en seco.

Para los fines de la memoria descriptiva, "secuencialmente", por ejemplo, una adición secuencial de diferentes

compuestos a una mezcla de reacción, significa que solo después de que el primer compuesto se haya añadido completamente a la mezcla de reacción, se añade el segundo compuesto y después se añade el tercer compuesto, y así sucesivamente.

5 Para los fines de la memoria descriptiva, "simultáneamente", por ejemplo, una adición simultánea de diferentes compuestos a una mezcla de reacción, significa que dichos compuestos se añaden en el mismo intervalo de tiempo o en intervalos de tiempo solapantes.

10 Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención pueden ser dispersiones poliméricas de agua en agua, tales como suspensiones o emulsiones; dispersiones poliméricas de aceite en agua, tales como suspensiones o emulsiones; o dispersiones poliméricas de agua en aceite, tales como suspensiones o emulsiones; o mezclas de los mismos.

15 En una realización preferida, la dispersión polimérica es una dispersión polimérica de agua en agua. Para los fines de la memoria descriptiva, "dispersión polimérica de agua en agua" se refiere a un sistema acuoso que contiene un polímero soluble en agua o hinchable en agua y un dispersante polimérico, en el que el polímero soluble en agua o hinchable en agua se ha obtenido en la etapa (C) por polimerización in situ de monómeros adecuados en presencia de dicho dispersante polimérico. Las dispersiones poliméricas de agua en agua son bien conocidas en la técnica. A este respecto, se pueden mencionar, por ejemplo, los documentos US-A 2004 0034145, US-A 2004 0046158, US-A 2005 0242045 y US-A 2007 0203290.

20 Una dispersión de agua en agua se basa en un principio que involucra una precipitación de polímeros en agua, preferentemente en una solución salina acuosa, por ejemplo, salmuera. El producto final obtenido es una dispersión estable de partículas poliméricas microscópicas en agua. Estas dispersiones no contienen disolventes, lo que hace que esta gama de productos sea respetuosa con el medio ambiente.

25 En otra realización preferida, la dispersión polimérica es una dispersión polimérica de agua en aceite, o una dispersión polimérica de aceite en agua. Cuando la mezcla de reacción de acuerdo con la invención es una dispersión de aceite en agua, preferentemente una emulsión, se pueden añadir tensioactivos que estabilizan la emulsión. El tensioactivo puede ser un compuesto orgánico anfífilo, por ejemplo, estearato de sodio o bencenosulfonato de 4-(5-dodecilo). El experto en la materia conoce tensioactivos y puede seleccionar un tensioactivo apropiado para una emulsión de aceite en agua. Cuando la mezcla de reacción de acuerdo con la invención contiene otros disolventes distintos del agua, se prefieren los disolventes que son inertes en las reacciones de polimerización por radicales descritas en el presente documento, es decir, aquellos disolventes que no reaccionan en reacciones de transferencia de cadena con los radicales libres contenidos en la mezcla de reacción.

30 El dispersante polimérico, así como el polímero que se obtiene en la etapa (C) pueden servir como coagulante y/o floculante. La coagulación química, la alteración de las partículas suspendidas y coloidales para que se adhieran entre sí, es un tipo de proceso de tratamiento químico. La coagulación es un proceso que causa la neutralización de las 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 algo de tiempo para que se desarrollen los flóculos.

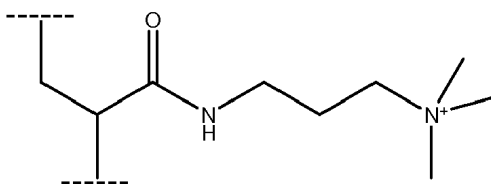
35 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "dispersante polimérico" se refiere preferentemente a un polímero soluble en agua o dispersable en agua, preferentemente altamente iónico, preferentemente catiónico de peso molecular comparativamente bajo. Cuando la carga eléctrica general asociada con las partículas y la materia orgánica en el agua, es negativa, por ejemplo, la suspensión de fibra celulósica procesada en la fabricación de papel, se añaden preferentemente dispersantes cargados positivamente para neutralizar la carga eléctrica.

40 Se debe enfatizar que la presencia del dispersante polimérico durante la polimerización radical es esencial para las propiedades de la dispersión polimérica resultante. No se pueden obtener dispersiones poliméricas idénticas polimerizando los monómeros polimerizables por radicales en ausencia del dispersante polimérico y añadiendo el dispersante polimérico posteriormente. El dispersante polimérico es parte de una dispersión en la que el polímero se polimeriza a partir de los monómeros polimerizables por radicales en la etapa (C). En otras palabras, el polímero obtenido por la reacción de polimerización está incrustado de alguna manera en el dispersante polimérico que está inicialmente presente.

45 La estructura interna del sistema polimérico interpenetrante resultante del dispersante polimérico y el polímero que se obtiene en la etapa (C), sin embargo, no puede reproducirse simplemente mezclando un dispersante polimérico y un polímero obtenido por separado a partir de los mismos monómeros polimerizables por radicales que el polímero que se obtiene en la etapa (C).

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

- En una realización preferida, la mezcla de reacción de acuerdo con la invención es acuosa. Preferentemente, la mezcla de reacción acuosa comprende agua, preferentemente agua desionizada. El contenido de agua puede variar del 0,01 al 99,99% en peso. En una realización preferida, el contenido de agua está dentro del intervalo del 10 al 90% en peso, más preferentemente del 15 al 85% en peso, aún más preferentemente del 20 al 80% en peso, todavía más preferentemente del 25 al 75% en peso, de la manera más preferente del 30 al 70% en peso y en particular del 35 al 65% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción acuosa. En otra realización preferida, el contenido de agua está dentro del intervalo del 35 al 90% en peso, más preferentemente del 40 al 85% en peso, aún más preferentemente del 45 al 80% en peso, todavía más preferentemente del 50 al 75% en peso, de la manera más preferente del 55 al 70% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción acuosa.
- Preferentemente, el contenido de agua de la mezcla de reacción acuosa es comparativamente bajo, de modo que el contenido de agua de la dispersión polimérica de agua en agua resultante también es bajo. En estas circunstancias, no es necesario evaporar grandes cantidades de agua del producto después de la terminación de la polimerización para obtener dispersiones poliméricas de agua en agua altamente concentradas.
- La mezcla de reacción de acuerdo con la invención comprende un dispersante polimérico. Preferentemente, el dispersante polimérico es iónico, más preferentemente catiónico. Preferentemente, el dispersante polimérico es soluble en agua o hinchable en agua. Preferentemente, el contenido del dispersante polimérico está dentro del intervalo del 0,1 al 40% en peso, más preferentemente del 0,5 al 35% en peso, aún más preferentemente del 1,0 al 30% en peso, todavía más preferentemente del 5,0 al 25% en peso, de la manera más preferente del 10 al 20% en peso y en particular del 12 al 16% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción. Preferentemente, el contenido del dispersante polimérico está dentro del intervalo del 1 al 99% en peso, más preferentemente del 40 al 70% en peso o del 70 al 90% en peso, con respecto al peso de la composición monomérica. En una realización preferida, el contenido del dispersante polimérico está dentro del intervalo del  $60 \pm 20\%$  en peso, más preferentemente del  $60 \pm 15\%$  en peso, de la manera más preferente del  $60 \pm 10\%$  en peso y en particular del  $60 \pm 5\%$  en peso, con respecto al peso de la composición monomérica. En otra realización preferida, el contenido del dispersante polimérico está dentro del intervalo del  $80 \pm 20\%$  en peso, más preferentemente del  $80 \pm 15\%$  en peso, de la manera más preferente del  $80 \pm 10\%$  en peso y en particular del  $80 \pm 5\%$  en peso, con respecto al peso de la composición monomérica.
- En una realización preferida, el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de al menos 230.000 g/mol. En otra realización preferida, el dispersante polimérico es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de al menos 230.000 g/mol. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del dispersante polimérico está dentro del intervalo de 230.000 a 1.500.000 g mol<sup>-1</sup>, más preferentemente 230.000 a 1.300.000 g mol<sup>-1</sup>, aún más preferentemente 230.000 a 1.100.000 g mol<sup>-1</sup>, todavía más preferentemente 230.000 a 900.000 g mol<sup>-1</sup>, de la manera más preferente 230.000 a 700.000 g mol<sup>-1</sup> y en particular 230.000 a 500.000 g mol<sup>-1</sup>. En una realización preferida, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del dispersante polimérico está dentro del intervalo de 230.000 a 400.000 g mol<sup>-1</sup>, más preferentemente de 280.000 a 350.000 g mol<sup>-1</sup>.
- En una realización preferida, el peso molecular promedio en peso y/o la composición química del dispersante polimérico difiere del peso molecular promedio en peso y/o la composición química del polímero que se obtiene en la etapa (C).
- Preferentemente, la dispersidad de peso molecular  $M_w/M_n$  del dispersante polimérico está dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferentemente 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 preferentemente  $2,7 \pm 0,5$ , aún más preferentemente  $2,7 \pm 0,4$ , todavía más preferentemente  $2,7 \pm 0,3$ , de la manera más preferente  $2,7 \pm 0,2$  y en particular  $2,7 \pm 0,1$ .
- El dispersante polimérico puede ser no iónico o iónico. Preferentemente, el dispersante polimérico es iónico, preferentemente catiónico.
- En una realización preferida, el dispersante polimérico es un homopolímero o un copolímero. Cuando el dispersante polimérico es un homopolímero, se deriva preferentemente de un monómero catiónico. Cuando el dispersante polimérico es un copolímero, se deriva preferentemente de al menos un monómero catiónico y al menos un comonómero no iónico.
- A este respecto, "se deriva de" significa que el esqueleto polimérico del dispersante polimérico comprende unidades de repetición, es decir, las unidades de repetición se incorporan en el esqueleto polimérico del dispersante polimérico, unidades de repetición que se forman a partir de los monómeros correspondientes en el curso de la reacción de polimerización. Por ejemplo, cuando el dispersante polimérico se deriva de la trimetilamoniopropilacrilamida (= DIMAPA cuat.), La siguiente unidad de repetición se incorpora en la estructura del polímero:



5 Cuando el dispersante polimérico es un copolímero de al menos un monómero catiónico (por ejemplo, DIMAPA cuat.) y al menos un monómero no iónico (por ejemplo, acrilamida), el contenido del monómero catiónico es preferentemente al menos el 50% en peso, más preferentemente al menos el 60% en peso, aún más preferentemente al menos el 70% en peso, todavía más preferentemente al menos el 80% en peso, de la manera más preferente al menos el 90% en peso y en particular al menos el 95% en peso, basándose en el peso total de todos los monómeros incorporados en el dispersante polimérico.

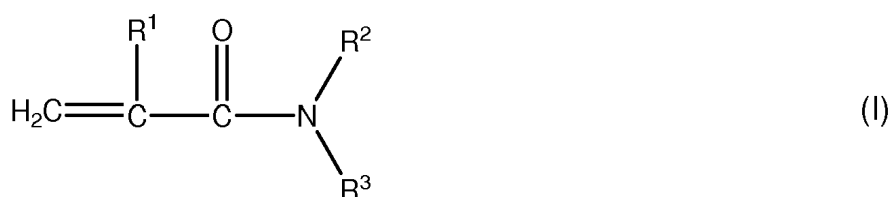
10 Preferentemente, el dispersante polimérico se deriva de uno o más monómeros catiónicos, más preferentemente de un monómero catiónico único.

15 En una realización preferida, el dispersante polimérico se deriva de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales. Preferentemente, el dispersante polimérico se deriva de una composición monomérica que comprende un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquilamonio (por ejemplo, haluros de trimetilamonio-alquil(met)acrilamida), haluros de (alq)acrilalioalquiltrialquilamonio (por ejemplo, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilato), haluros de alquencil trialquil amonio y haluros de dialquencil dialquil amonio (por ejemplo, haluros de dialildialquilamonio). Más preferentemente, el dispersante polimérico es un polímero catiónico derivado de una composición monomérica que comprende un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en haluros de trimetilamonio-alquil(met)acrilato, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio. Preferentemente, los monómeros catiónicos mencionados anteriormente comprenden de 6 a 25 átomos de carbono, más preferentemente de 7 a 20 átomos de carbono, de la manera más preferente de 7 a 15 átomos de carbono y en particular de 8 a 12 átomos de carbono.

20 Preferentemente, el dispersante polimérico se deriva de

25 - del 30 al 100% en peso, más preferentemente del 50 al 100% en peso, aún más preferentemente del 70% al 100% en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acrilalioalquil trialquil amonio, haluros de alquencil trialquil amonio, y/o haluros de dialquencil dialquil amonio, y

- del 0 al 70% en peso, más preferentemente del 0 al 50% en peso, aún más preferentemente del 0 al 30% en peso de monómeros no iónicos, todavía más preferentemente monómeros no iónicos polimerizables por radicales de acuerdo con la fórmula general (I)



30 en la que

R<sup>1</sup> significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; y

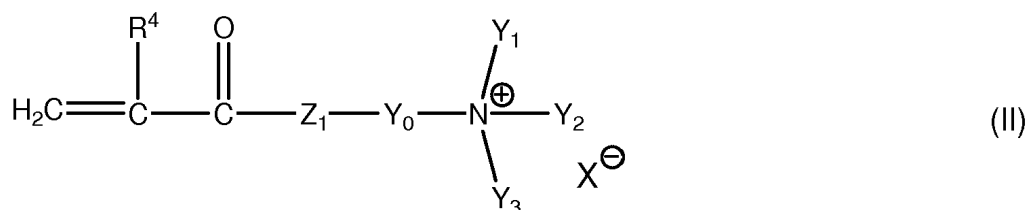
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,

más preferentemente (alq)acrilamida.

35 En una realización preferida, el dispersante polimérico se deriva de un haluro de dialquencil dialquil amonio, preferentemente un haluro de dialil dimetil amonio (DADMAC).

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

40 En aún otra realización preferida, el dispersante polimérico se deriva de un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II)



en la que

R<sup>4</sup> significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferentemente H o metilo;

5 Z<sub>1</sub> significa O o NR<sup>5</sup> con R<sup>5</sup> siendo hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

Y<sub>0</sub> significa alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, preferentemente alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>;

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, independientemente entre sí, significan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente metilo; y

10 X<sup>-</sup> significa halógeno, pseudo-halógeno (por ejemplo, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>), acetato o SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, preferentemente cloruro.

Preferentemente, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub> son idénticos, preferentemente metilo. En una realización preferida, Z<sub>1</sub> es O o NH, Y<sub>0</sub> es etileno o propileno, R<sup>4</sup> es hidrógeno o metilo, e Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub> son metilo. El monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (II) puede ser un éster (Z<sub>1</sub> = O), tal como trimetilamonio-etil(met)acrilato (ADAME cuat.). Preferentemente, sin embargo, el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula general (I) es una amida (Z<sub>1</sub> = NH), particularmente trimetilamonio-propil acrilamida (DIMAPA cuat).

15 Los monómeros catiónicos polimerizables por radicales preferidos de acuerdo con la fórmula general (II) incluyen dialquilaminoalquil(met)acrilatos cuaternizados o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas con de 1 a 3 átomos de carbono en los grupos alquilo o alquileo, más preferentemente la sal de cloruro de metilo-amonio cuaternizado de metil(met)acrilato de dimetilamino, etil(met)acrilato de dimetilamino, propil(met)acrilato de dimetilamino, metil(met)acrilato de dietilamino, etil(met)acrilato de dietilamino, propil(met)acrilato de dietilamino, dimetilamino metil(met)acrilamida, dimetilamino etil(met)acrilamida, dimetilamino propil(met)acrilamida, dietilamino metil(met)acrilamida, dietilamino etil(met)acrilamida, dietilamino propil(met)acrilamida.

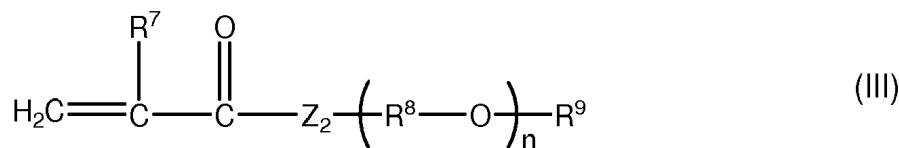
20 Se prefieren particularmente acrilato de dimetilaminoetil y dimetilaminopropilacrilamida cuaternizados. La cuaternización se puede realizar usando sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo o cloruro de etilo. En una realización preferida, los monómeros se cuaternizan con cloruro de metilo.

En una realización preferida, el dispersante polimérico es un homopolímero de trimetilamonio-propil acrilamida (DIMAPA cuat).

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

30 Los monómeros no iónicos adecuados incluyen monómeros no iónicos polimerizables por radicales de acuerdo con la fórmula general (I). Los ejemplos de monómeros no iónicos polimerizables por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) incluyen (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida (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.

35 Otros monómeros no iónicos adecuados incluyen monómeros anfífilos no iónicos de acuerdo con la fórmula general (III)



en la que

40 Z<sub>2</sub> significa O, NH o NR<sup>6</sup> con R<sup>6</sup> siendo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,



R<sup>7</sup> significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,

R<sup>8</sup> significa alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,

R<sup>9</sup> significa hidrógeno, alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>, arilo C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> y/o aralquilo C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>, y

n significa un número entero entre 1 y 50, preferentemente 1 y 20.

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

En una realización preferida, el dispersante polimérico es sustancialmente lineal, es decir, no se deriva de mezclas monoméricas que contienen reticulantes.

- 10 En otra realización preferida, el dispersante polimérico está reticulado. Los expertos en la materia conocen ejemplos de reticulantes adecuados.

Preferentemente, el dispersante polimérico reticulado se deriva de una composición monomérica que contiene del 0,0001 al 1,25% en peso de uno o más reticulantes preferentemente insaturados etilénicamente, preferentemente del 0,0001 al 1,0% en peso, más preferentemente del 0,0001 al 0,5% en peso, aún más preferentemente del 0,0001 al 0,1% en peso, todavía más preferentemente del 0,0001 al 0,05% en peso, de la manera más preferente y en particular del 0,0001 al 0,02% en peso, basándose en el peso total de monómeros.

- 15

La mezcla de reacción puede contener componentes dispersantes adicionales en combinación con el dispersante polimérico. En una realización preferida, la mezcla de reacción es acuosa y puede contener componentes dispersantes solubles en agua adicionales en combinación con el dispersante polimérico. En estas circunstancias, la relación en peso del dispersante polimérico respecto a dichos componentes dispersantes solubles en agua adicionales está preferentemente dentro del intervalo de 1:0,01 a 1:0,5, preferentemente de 1:0,01 a 1:0,3. A modo de ejemplo, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, almidón, derivados de almidón, dextranos, polivinilpirrolidonas, polivinilpirridinas, polietileniminas, poliaminas, polivinilimidazoles, polivinilsuccinimidias, polivinil-2-metilsuccinimidias, polivinil-1,3-oxazolidin-2-onas, polivinil-2-metilimidazolinias y/o sus respectivos copolímeros con ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido (met)acrilico, sales de ácido (met)acrilico y/o compuestos de (met)acrilamida pueden mencionarse como componentes dispersantes solubles en agua adicionales.

- 20
- 25

Además del dispersante polimérico, la mezcla de reacción comprende una composición monomérica. La composición monomérica a su vez comprende monómeros polimerizables por radicales.

- 30 En una realización preferida, los monómeros polimerizables por radicales comprenden un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I); y/o un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II).

Opcionalmente, la composición monomérica puede comprender además un reticulante, preferentemente un reticulante etilénicamente insaturado; y/o un monómero hidrófobo, preferentemente un éster alquílico C<sub>4-18</sub> del ácido(met)acrilico hidrófobo; y/o un monómero etilénicamente insaturado.

- 35

En una realización preferida, los monómeros polimerizables por radicales comprenden un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) que se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)-acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida y N-hidroxi(met)acrilamida.

- 40 En otra realización preferida, los monómeros polimerizables por radicales comprenden un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) que se selecciona del grupo que consiste en haluros de trimetilamonio-(met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y haluros de trimetilamonio-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>(met)acrilamida.

En una realización preferida, la composición monomérica comprende

- 45 (a) al menos el 5% en peso, preferentemente al menos el 20% en peso de un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I);

(b) al menos el 5% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso, más preferentemente al menos el 20% en peso o el 25% en peso; preferentemente del 10 al 30% en peso o del 40 al 60% en peso, más preferentemente del 15 al 25% en peso o del 23 al 32% en peso o del 45 al 55% en peso, de un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II);

- 50 (c) opcionalmente, hasta el 1,25% en peso de un reticulante preferentemente etilénicamente insaturado;

(d) opcionalmente, hasta el 1,25% en peso de un éster alquílico C<sub>4-18</sub> de ácido (met)acrilico hidrófobo; y

(e) opcionalmente, monómeros etilénicamente insaturados adicionales;

todos los porcentajes se basan en la cantidad molar total de monómeros.

A este respecto, la suma de los valores en % en peso no debe ser equivalente al 100% en peso, ya que otros monómeros etilénicamente insaturados (e) pueden estar contenidos en la composición monomérica, es decir, en la mezcla de reacción, lo que debe ser tenido en cuenta al determinar la cantidad total de monómeros. Preferentemente, sin embargo, la composición monomérica consiste en los monómeros (a) y (b) de modo que la suma de los dos valores en % en peso asciende al 100% en peso, es decir, no hay más monómeros presentes.

La composición monomérica contiene al menos el 5% en peso, preferentemente al menos el 20% en peso, preferentemente al menos el 25% en peso, más preferentemente al menos el 30% en peso, aún más preferentemente al menos el 35% en peso, todavía más preferentemente al menos el 40% en peso, de la manera más preferente al menos el 45% en peso y en particular al menos el 50% en peso de un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.

En una realización preferida, la composición monomérica contiene del 20 al 60% en peso, preferentemente el 40 ± 15% en peso, más preferentemente el 40 ± 12% en peso, aún más preferentemente el 40 ± 9% en peso, todavía más preferentemente el 40 ± 7% en peso, de la manera más preferente el 40 ± 6% en peso y en particular el 40 ± 5% en peso de un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros. En otra realización preferida, la composición monomérica contiene del 30 a 70% en peso, preferentemente el 50 ± 15% en peso, más preferentemente el 50 ± 12% en peso, aún más preferentemente el 50 ± 9% en peso, todavía más preferentemente el 50 ± 7% en peso, de la manera más preferente el 50 ± 6% en peso y en particular el 50 ± 5% en peso de un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros. En aún otra realización preferida, la composición monomérica contiene del 50 al 90% en peso, preferentemente el 73 ± 15% en peso, más preferentemente el 73 ± 12% en peso, aún más preferentemente el 73 ± 9% en peso, todavía más preferentemente el 73 ± 7% en peso, de la manera más preferente el 73 ± 6% en peso y en particular el 73 ± 5% en peso de un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros. En todavía otra realización preferida, la composición de monómero contiene del 60 a 95% en peso, preferentemente el 80 ± 15% en peso, más preferentemente el 80 ± 12% en peso, aún más preferentemente 80 ± 9% en peso, todavía más preferentemente el 80 ± 7% en peso, de la manera más preferente el 80 ± 6% en peso y en particular el 80 ± 5% en peso de un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.

Preferentemente, el monómero etilénicamente insaturado no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula (I) es soluble en agua.

Preferentemente, el monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula (I) 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(met)acrilamida. La acrilamida es particularmente preferida. La composición monomérica contiene además al menos el 5% en peso, preferentemente al menos el 20% en peso, preferentemente al menos el 25% en peso, más preferentemente al menos el 30% en peso, aún más preferentemente al menos el 35% en peso, todavía más preferentemente al menos el 40% en peso, de la manera más preferente al menos el 45% en peso y en particular al menos el 50% en peso de un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II), como se ha definido más arriba, basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros.

En una realización preferida, la composición monomérica contiene del 40 al 80% en peso, preferentemente el 60 ± 15% en peso, más preferentemente el 60 ± 12% en peso, aún más preferentemente el 60 ± 9% en peso, todavía más preferentemente el 60 ± 7% en peso, de la manera más preferente el 60 ± 6% en peso y en particular el 60 ± 5% en peso de un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros. En otra realización preferida, la composición monomérica contiene del 30 a 70% en peso, preferentemente el 50 ± 15% en peso, más preferentemente el 50 ± 12% en peso, aún más preferentemente el 50 ± 9% en peso, todavía más preferentemente el 50 ± 7% en peso, de la manera más preferente el 50 ± 6% en peso y en particular el 50 ± 5% en peso de un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros. En aún otra realización preferida, la composición monomérica contiene del 10 a 50% en peso, preferentemente el 27 ± 15% en peso, más preferentemente el 27 ± 12% en peso, aún más preferentemente el 27 ± 9% en peso, todavía más preferentemente el 27 ± 7% en peso, de la manera más preferente el 27 ± 6% en peso y en particular el 27 ± 5% en peso de un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II), basándose en la cantidad molar total de todos los monómeros. En todavía otra realización preferida, la composición monomérica contiene del 12 a 40% en peso, preferentemente el 20 ± 8% en peso, más preferentemente el 20 ± 7% en peso, aún más preferentemente el 20 ± 6% en peso, todavía más preferentemente el 20 ± 5% en peso, de la manera más preferente el 20 ± 4% en peso y en particular el 20 ± 3% en peso de un monómero catiónico polimerizable por

radicales de acuerdo con la fórmula general (II), basándose en la cantidad molar total de todos monómeros.

Preferentemente, el monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) es soluble en agua.

5 Preferentemente, el monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) es una amida ( $Z1 = NH$ ), por ejemplo, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida, particularmente dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada con cloruro de metilo (DIMAPA cuat).

10 Sin embargo, más preferentemente, el monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) es un éster ( $Z1 = O$ ), por ejemplo, haluros de alquil(met)acrilato de trimetilamonio, en particular (met)acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo (ADAME cuat.). Preferentemente, el monómero catiónico polimerizable por radicales 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.

15 Preferentemente, las relaciones de reactividad radicalaria del monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) $r_1$  y del monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) $r_2$  están cada una dentro del intervalo de 0,01 a 100, más preferentemente de 0,02 a 50, aún más preferentemente de 0,05 a 20, de la manera más preferente de 0,1 a 10 y en particular de 0,2 a 5. En este contexto,  $r_1$  se define como la relación de dos constantes de propagación que involucra un radical del monómero catiónico etilénicamente insaturado: la relación siempre compara la constante de propagación para el monómero del mismo tipo que se añade al radical ( $k_{11}$ ) en relación con la constante de propagación para la adición del comonómero ( $k_{12}$ ), es decir,  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ . Por analogía,  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ . Para más detalles se puede consultar, por ejemplo, Paul C. Hiemenz, Polymer Chemistry, Marcel Dekker, Nueva York, 1984, Capítulo 7.2.

20 En una realización preferida, el monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) es acrilamida y/o el monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) es ADAME cuat.

30 Cuando el dispersante polimérico también se deriva de un monómero catiónico etilénicamente insaturado, dicho monómero catiónico etilénicamente insaturado puede ser diferente o idéntico al monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) contenida en la composición monomérica, es decir, en la mezcla de reacción. Preferentemente, ambos monómeros difieren entre sí de manera que las unidades de repetición del polímero que se obtienen en la etapa (C) difieren de las unidades de repetición del dispersante polimérico. Por lo tanto, el dispersante polimérico y el polímero que se obtiene en la etapa (C) difieren preferentemente entre sí, ya que dicha diferencia posiblemente involucre variables físicas tales como diferentes pesos moleculares y/o estructuras químicas, así como diferentes composiciones monoméricas.

35 La composición monomérica puede contener hasta el 1,25% en peso de uno o más reticulantes preferentemente insaturados etilénicamente, basándose en el peso total de monómeros.

En una realización preferida, la mezcla de reacción no contiene ningún reticulante.

Los reticulantes son conocidos por el experto en la materia. Algunos aspectos ya se han descrito anteriormente en relación con el dispersante polimérico reticulado. Estos aspectos también se aplicarán a los reticulantes del polímero reticulado que se obtiene en la etapa (C) y viceversa.

40 De acuerdo con la invención, el reticulante contiene preferentemente grupos etilénicamente insaturados que son polimerizables por radicales. Preferentemente, el reticulante etilénicamente insaturado contiene 2, 3, 4 o 5 grupos etilénicamente insaturados.

45 La composición monomérica puede contener opcionalmente hasta el 1,25% en peso de uno o más reticulantes preferentemente insaturados etilénicamente, preferentemente del 0,0001 al 1,0% en peso, más preferentemente del 0,0001 al 0,5% en peso, aún más preferentemente del 0,0001 al 0,1% en peso, todavía más preferentemente del 0,0001 al 0,05% en peso, de la manera más preferente y en particular del 0,0001 al 0,02% en peso, basándose en el peso total de monómeros.

50 Un experto en la materia se da cuenta de que la cantidad total de reticulante no necesariamente tiene que estar presente desde el comienzo de la reacción de polimerización. También se puede añadir en el curso de la reacción de polimerización. Si el reticulante en sí mismo no porta ningún grupo polimerizable por radicales, es decir, si la reticulación se basa en otra química, incluso la cantidad total del reticulante se puede añadir posteriormente a la reacción de polimerización por radicales. A este respecto, el reticulante puede añadirse a la mezcla de reacción después de la etapa (C), siempre que tenga lugar una reacción posterior adecuada de modo que la dispersión polimérica resultante contenga un polímero reticulado.

55 Por lo tanto, en una realización preferida, el método para fabricar una dispersión polimérica comprende las etapas

de

(A) preparar una mezcla de reacción que comprende

(i) un dispersante polimérico; y

(ii) una composición monomérica que comprende monómeros polimerizables por radicales que comprende

5 - del 0 a 1,25% en peso de un éster alquílico C<sub>4-18</sub> de ácido (met)acrílico hidrófobo, basándose en el peso total de monómeros; y

- opcionalmente, monómeros etilénicamente insaturados adicionales;

(B) opcionalmente, calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a la temperatura ambiente;

10 (C) polimerizar los monómeros polimerizables por radicales añadiéndolos a la mezcla de reacción de forma secuencial o simultánea

(iii) una cantidad predeterminada de un sistema iniciador redox que comprende un agente oxidante y un agente reductor;

(iv) una cantidad predeterminada de un primer iniciador radicalario auxiliar; y

(v) una cantidad predeterminada de un segundo iniciador radicalario auxiliar;

15 en el que el segundo iniciador no es idéntico al agente oxidante que está comprendido en el sistema iniciador redox, ni al primer iniciador radicalario;

con la condición de que al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar, y al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar se añade a la mezcla de reacción antes de que polimerice el 90% en moles de los monómeros polimerizables por radicales, que originalmente estaban contenidos en la composición del monómero,

20 de modo que se obtiene un prepolímero y

(D) opcionalmente, reducir el contenido de monómero residual añadiendo a la mezcla de reacción

25 - el resto de dicha cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, el resto de dicha cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar, y/o el resto de dicha cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar; y/o

- un tercer iniciador radicalario auxiliar; y

(E) añadir del 0,0001 al 1,25% en peso de uno o más reticulantes, basándose en el peso total de monómeros empleados en la etapa (A) al prepolímero así obtenido; y

30 (F) someter el prepolímero a una reacción de reticulación (reacción posterior);

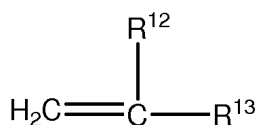
de modo que la dispersión polimérica resultante contenga un polímero reticulado.

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

35 La composición monomérica puede contener hasta el 1,25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C<sub>4-18</sub> del ácido (met)acrílico hidrófobo, en función del peso total de los monómeros. Preferentemente, sin embargo, la composición monomérica no contiene ningún éster alquílico C<sub>4-18</sub> del ácido (met)acrílico hidrófobo, tal como acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo y similares.

40 Preferentemente, la composición monomérica no contiene ningún monómero hidrófobo. A este respecto, los monómeros hidrófobos se definen preferentemente como monómeros que no son solubles en agua. Por lo tanto, la composición monomérica preferentemente no contiene ningún monómero que tenga una solubilidad en agua pura a una temperatura ambiente por debajo de 10 g l<sup>-1</sup>, más preferentemente por debajo de 25 g l<sup>-1</sup>, aún más preferentemente por debajo de 50 g l<sup>-1</sup>, todavía más preferentemente por debajo de 100 g l<sup>-1</sup>, de la manera más preferente por debajo de 250 g l<sup>-1</sup> y en particular por debajo de 500 g l<sup>-1</sup>.

45 Preferentemente, la composición monomérica no contiene ningún monómero hidrófobo de acuerdo con la fórmula general (V)



(V)

donde

R<sup>12</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-5</sub>; y

R<sup>13</sup> es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos de carbono; o -C(=O)-Z<sub>0</sub>-R<sup>14</sup> en la que Z<sub>0</sub> es O, NH o NR<sup>14</sup> con R<sup>14</sup> siendo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos de carbono.

La composición monomérica puede contener otros monómeros etilénicamente insaturados que son polimerizables por radicales. Preferentemente, sin embargo, la composición monomérica no contiene dichos monómeros, es decir, preferentemente consiste en los componentes (a) y (b), y opcionalmente (c) y (d), de forma particularmente preferente consiste en los componentes (a) y (b).

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

- el dispersante polimérico es un polímero catiónico derivado de al menos un monómero seleccionado de haluros de (met)acrilato de alquiltrimetilamonio y haluros de trimetilamonio-alquil(met)acrilamida; y/o

- la composición monomérica comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) que se selecciona del grupo que consiste en haluros de (met)acrilato de alquiltrimetilamonio, haluros de trimetilamonio-alquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio; y/o

- la composición monomérica comprende un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) que es (met)acrilamida.

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

- el dispersante polimérico se deriva de uno o más monómeros que comprenden un haluro de (alq)acrilamidoalquiltrialquilamonio;

- la composición monomérica comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II) que es un haluro de (alq)acrilolioxialquiltrialquilamonio; y

- la composición monomérica comprende un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) que es una (alq)acrilamida.

El método de acuerdo con la invención incluye la etapa de someter una mezcla de reacción a una reacción de polimerización por radicales libres. Normalmente, antes de que se inicie la reacción de polimerización por radicales libres, la mezcla de reacción se prepara a partir de sus componentes (i) y (ii), es decir, a partir del dispersante polimérico y la composición monomérica.

La preparación de mezclas de reacción es conocida por el experto en la materia. Los componentes se pueden añadir de forma simultánea o consecutiva. Los componentes se pueden añadir mediante medios convencionales, por ejemplo, vertiendo o dejando caer líquidos, dosificando polvos, y similares.

En principio, no es necesario que la cantidad total de cada componente esté presente inicialmente cuando se prepara la mezcla de reacción. Como alternativa, la dispersión parcial de los monómeros puede efectuarse al comienzo de la polimerización, añadiéndose el resto de los monómeros como partes medidas o como una alimentación continua distribuida durante todo el curso de la polimerización. Por ejemplo, solo una cierta parte de un componente particular, por ejemplo, solo el 70% en peso del monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II), puede emplearse inicialmente, y posteriormente, posiblemente en el curso de la reacción de polimerización, se emplea el resto de dicho componente particular, por ejemplo, el 30% en peso residual del monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II).

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, antes y/o después de la etapa (C), se añade una sal, más preferentemente una sal soluble en agua en cantidades del 0.1 al 5.0% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción.

Como sales solubles en agua se pueden usar amonio, sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente sales de amonio, sodio, potasio, calcio y/o magnesio. Dichas sales pueden ser sales de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, preferentemente de un ácido carboxílico orgánico, ácido sulfónico, ácido fosfónico o de un ácido mineral. Las sales solubles en agua son, preferentemente, sales de un ácido mono, di, policarboxílico alifático o aromático, de un ácido hidroxicarboxílico, preferentemente 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 particularmente preferentemente, se usan 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 preferentemente en presencia de una sal soluble en agua.

Después de que la mezcla de reacción se haya preparado en la etapa (A), se somete a una reacción de polimerización por radicales (libres) en la etapa (C); es decir, la composición monomérica que comprende monómeros polimerizables por radicales se polimeriza en presencia del dispersante polimérico, produciendo así el polímero dispersado en la dispersión polimérica.

10 El experto en la materia sabe cómo polimerizar por radicales monómeros en una mezcla de reacción. El experto en la materia sabe principalmente cómo modificar la cantidad y el tipo de iniciador para modificar las propiedades del producto polimérico resultante, por ejemplo, su peso molecular promedio.

15 Típicamente, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de uno o más iniciadores de polimerización convencionales. Los radicales pueden formarse, por ejemplo, mediante homólisis de enlaces simples inducida térmicamente o fotoquímicamente o reacciones redox.

A continuación, el término "iniciador" comprenderá todos los compuestos, así como combinaciones de compuestos que son capaces de generar radicales por inducción térmica y/o fotoquímica y/o por reacciones redox.

20 El método de acuerdo con la invención puede comprender añadir un fotoiniciador a la mezcla de reacción. Los fotoiniciadores son preferentemente capaces de generar radicales libres en una longitud de onda entre 200 y 800 nm. Los ejemplos adecuados para fotoiniciadores incluyen  $\alpha$ -dicetonas, monocetales de  $\alpha$ -dicetonas o cetoaldehídos, aciloínas y sus correspondientes éteres, halometil-S-triazinas sustituidas con cromóforos, halometil-oxadiazoles sustituidos con cromóforos, hidroperóxido de cumeno, benzoin etil éter, 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona, 1-hidroxiclohexil-1-fenil cetona (Irgacure-184) y bis(2,4,6-trimetil-benzoi)fenilfosfina (Irgacure-819).  
25 Los fotoiniciadores pueden combinarse opcionalmente con un sensibilizador fotoquímico. Los ejemplos de sensibilizadores fotoquímicos adecuados incluyen cetonas, colorantes, porfirinas e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Preferentemente, en el método de acuerdo con la invención, no se añade ningún fotoiniciador a la mezcla de reacción.

30 Los iniciadores radicalarios preferidos comprenden compuestos orgánicos e inorgánicos que se descomponen en radicales como peróxidos y compuestos azoicos. Los compuestos orgánicos de peroxo son, por ejemplo, hidroperóxidos, peróxido de dialquilo, peróxido de diacilo y perésteres. Muchos compuestos orgánicos de peroxo también son solubles en disolventes orgánicos y monómeros y, por lo tanto, pueden usarse en disolventes, polimerización, polimerización en masa y polimerización en suspensión. Los iniciadores inorgánicos son especialmente adecuados para la polimerización en fase acuosa, suspensión o emulsión.

35 El proceso de iniciación puede acelerarse mediante la adición de ácidos que pueden disociarse en radicales, tales como ácido sulfúrico o ácido nítrico. También podrían usarse otros catalizadores para mejorar el rendimiento del sistema iniciador redox, tales como la hidroquinona.

40 Los sistemas iniciadores redox que se caracterizan por períodos de inducción muy cortos y activación de energía relativamente baja comprenden un agente oxidante y un agente reductor que reaccionan entre sí formando un radical. Como agentes oxidantes, se usan principalmente compuestos de peroxo orgánicos e inorgánicos. Los agentes reductores adecuados incluyen iones metálicos de baja valencia o compuestos libres de metal que son fáciles de oxidar, por ejemplo, compuestos que contienen azufre. Otros sistemas iniciadores redox comprenden un compuesto de peroxo, iones metálicos (por ejemplo,  $\text{Fe}^{2+}$ ) y un agente reductor adicional (por ejemplo, sulfito de hidrógeno), en los que el  $\text{Fe}^{2+}$  reacciona con el compuesto de peroxo, formando  $\text{Fe}^{3+}$  que a su vez es reducido de nuevo por el agente reductor (por ejemplo, sulfito de hidrógeno).  
45

Si el sistema iniciador redox contiene un ion metálico, el metal está presente preferentemente como un ion complejo oxidable en el estado de oxidación inferior de un sistema redox. Los metales preferidos son metales de transición de los grupos V a VIII, I y II. Los sistemas preferidos de metal-redox incluyen  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Os}^{2+}/\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{V}^{n+}/\text{V}^{(n+1)+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^+$ ,  $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  o  $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ .  
50

Los sistemas iniciadores redox se usan principalmente en fase acuosa para polimerizaciones en solución, suspensión o emulsión.

El sistema iniciador redox de la invención puede consistir en más de un agente oxidante y más de un agente reductor.

Preferentemente, el sistema iniciador redox de la invención es soluble en agua.

Los ejemplos de agentes oxidantes adecuados que están contenidos en el sistema iniciador redox incluyen persulfatos tales como persulfato de sodio, persulfato de potasio o persulfato de amonio; peroxidifosfatos, peróxido de hidrógeno; hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno; y sales céricas, cloritos, hipocloritos. Preferentemente, los agentes oxidantes tienen un potencial redox de 0,6 a 2,5 V, por ejemplo, persulfatos (2,01 V), peróxido de hidrógeno (1,14 V), cloritos (0,66 V) e hipocloritos (0,89 V). Otros agentes oxidantes adecuados incluyen aquellos peróxidos orgánicos y peróxidos inorgánicos que se describen en relación con el primer iniciador de radicales auxiliares más adelante.

El persulfato (es decir, peroxodisulfato) forma radicales a temperaturas superiores a 30°C y, por lo tanto, también puede usarse sin un agente reductor adicional.

Los agentes reductores adecuados que están contenidos en el sistema iniciador redox incluyen bisulfito de sodio, potasio o amonio; sulfito de sodio, potasio o amonio; hidrogenosulfitos; tiosulfatos; aminas ácidas y sus sales, tales como ácido ascórbico y ácido eritórbito. Preferentemente, el agente reductor tiene un potencial redox de -2 a 0,3 V, por ejemplo, sulfitos (-1,12 V), hidrogenosulfitos (-0,08 V), tiosulfatos (-0,017 V), ácido ascórbico (0,127 V), ácido eritórbito (0,127 V) y sus sales (0,127 V).

Los ejemplos de sistemas iniciadores redox adecuados incluyen, pero no se limitan a, una combinación de persulfato (por ejemplo, sales de persulfato de sodio, potasio o amonio) y un agente reductor (por ejemplo, sales de sodio, potasio o amonio de metasulfito de hidrógeno, sulfito de hidrógeno y bisulfito), por ejemplo, una combinación de persulfato de sodio y bisulfito de sodio, una combinación de persulfato de sodio y ácido ascórbico; una combinación de un peróxido orgánico y una amina terciaria, por ejemplo, una combinación de peróxido de benzoilo y dimetilnilina, una combinación de hidroperóxido de cumeno y anilinas; y una combinación de un peróxido orgánico y un metal de transición, por ejemplo, una combinación de hidroperóxido de cumeno y naftato de cobalto, o una combinación de hidroperóxido de cumeno y sulfato de hierro (II). Otros ejemplos incluyen una combinación de hidroperóxido de cumeno y metabisulfito de sodio; una combinación de peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico; una combinación de persulfato de amonio y sulfato férrico.

En una realización preferida, la cantidad en peso relativo del agente oxidante está en el intervalo del 0,0001 al 0,1% en peso, más preferentemente del 0,0003 al 0,05% en peso, aún más preferentemente del 0,0004 al 0,01% en peso, todavía más preferentemente del 0,0006 al 0,008% en peso, de la manera más preferente del 0,0008 a 0,005% en peso, y en particular del 0,001 al 0,003% en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción. En otra realización preferida, la cantidad en peso relativo del agente oxidante está en el intervalo del 0,0001 al 0,1% en peso, más preferentemente del 0,0005 al 0,08% en peso, aún más preferentemente del 0,001 al 0,05% en peso, todavía más preferentemente del 0,002 al 0,01% en peso, de la manera más preferente del 0,003 al 0,008% en peso, y en particular del 0,004 al 0,006% en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

En una realización preferida, la cantidad de agente oxidante está en el intervalo del 0,0001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,0005 al 0,1% en peso, aún más preferentemente del 0,0008 al 0,010% en peso, todavía más preferentemente del 0,0030 al 0,050% en peso, de la manera más preferente del 0,0050 al 0,020% en peso, y en particular del 0,0070 al 0,013% en peso con respecto al peso de la composición monomérica. En otra realización preferida, la cantidad de agente oxidante está en el intervalo del 0,0001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,0005 al 0,5% en peso, aún más preferentemente del 0,001 al 0,1% en peso, todavía más preferentemente del 0,005 al 0,08% en peso, de la manera más preferente del 0,008 al 0,05% en peso, y en particular del 0,010 al 0,035% en peso con respecto al peso de la composición monomérica.

En una realización preferida, la cantidad molar del agente oxidante está en el intervalo de 0,001 a 1 ppm, más preferentemente de 0,005 a 0,5 ppm, aún más preferentemente de 0,008 a 0,1 ppm, todavía más preferentemente de 0,015 a 0,07 ppm, de la manera más preferente de 0,022 a 0,06 ppm, y en particular de 0,030 a 0,05 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales. En otra realización preferida, la cantidad molar del agente oxidante está en el intervalo de 0,001 a 1 ppm, más preferentemente de 0,005 a 0,8 ppm, aún más preferentemente de 0,010 a 0,50 ppm, todavía más preferentemente de 0,05 a 0,30 ppm, de la manera más preferente de 0,07 a 0,20 ppm, y en particular de 0,08 a 0,15 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales.

En una realización preferida, la cantidad en peso relativo del agente reductor está en el intervalo del 0,0001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,0005 al 0,1% en peso, aún más preferentemente del 0,0008 al 0,01% en peso, todavía más preferentemente del 0,0010 al 0,008% en peso, de la manera más preferente del 0,0015 al 0,007% en peso, y en particular del 0,0020 al 0,006% en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción. En otra realización preferida, la cantidad en peso relativo del agente reductor está en el intervalo del 0,00001 al 0,01% en peso, más preferentemente del 0,00005 al 0,001% en peso, aún más preferentemente del 0,0001 al 0,0007% en peso, todavía más preferentemente del 0,0003 al 0,0004% en peso, de la manera más preferente del 0,0004 al 0,0003% en peso, y en particular del 0,0005 al 0,00015% en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

En una realización preferida, la cantidad de agente reductor está en el intervalo del 0,001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,005 al 0,5% en peso, aún más preferentemente del 0,008 al 0,1% en peso, todavía más preferentemente del 0,010 al 0,07% en peso, de la manera más preferente del 0,012 al 0,04% en peso, y en particular del 0,015 al 0,035% en peso con respecto al peso de la composición monomérica. En otra realización preferida, la cantidad de agente reductor está en el intervalo del 0,0001 al 0,1% en peso, más preferentemente del 0,0003 al 0,05% en peso, aún más preferentemente del 0,0005 al 0,01% en peso, todavía más preferentemente del 0,0010 al 0,009% en peso, de la manera más preferente del 0,0015 al 0,008% en peso, y en particular del 0,0020 al 0,007% en peso con respecto al peso de la composición monomérica.

En una realización preferida, la cantidad molar del agente reductor está en el intervalo de 0,0001 a 1 ppm, más preferentemente de 0,0005 a 0,5 ppm, aún más preferentemente de 0,001 a 0,1 ppm, todavía más preferentemente de 0,005 a 0,07 ppm, de la manera más preferente de 0,010 a 0,05 ppm, y en particular de 0,020 a 0,04 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales. En otra realización preferida, la cantidad molar del agente reductor está en el intervalo de 0,0001 a 10 ppm, más preferentemente de 0,001 a 1 ppm, aún más preferentemente de 0,005 a 0,50 ppm, todavía más preferentemente de 0,01 a 0,30 ppm, de la manera más preferente de 0,05 a 0,20 ppm, y en particular de 0,08 a 0,15 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales.

En una realización preferida, la cantidad de agente reductor se ajusta para controlar el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del polímero que se obtiene en la etapa (C).

En una realización preferida, las cantidades molares del agente oxidante y el agente reductor unas con respecto a otras están en el intervalo de 10:1 a 1:10, más preferentemente 8:1 a 1:5, aún más preferentemente 6:1 a 1:3, todavía más preferentemente 4:1 a 1:2, de la manera más preferente 3:1 a 1:1,5 y en particular 2:1 a 1:1,2.

En una realización preferida, el sistema iniciador redox no contiene ningún metal de transición.

Preferentemente, el sistema iniciador redox que se añade en la etapa (C) comprende un persulfato y/o un bisulfito.

En una realización particularmente preferida del método de acuerdo con la invención, el sistema iniciador redox que se añade en la etapa (C) comprende una combinación de persulfato de sodio y bisulfito de sodio.

Además del sistema iniciador redox, se añade un primer iniciador radicalario auxiliar que es diferente del sistema iniciador redox en la etapa (C) del método de acuerdo con la invención.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "iniciador radicalario auxiliar" se referirá a cualquier compuesto así como a combinaciones de compuestos que sean capaces de generar radicales por inducción térmica y/o fotoquímica y/o por reacciones redox y que se añaden a la mezcla de reacción además del sistema iniciador redox. Por lo tanto, el sistema iniciador redox, el primer iniciador radicalario auxiliar y el segundo iniciador radicalario auxiliar pueden denominarse como alternativa "iniciador 1", "iniciador 2" e "iniciador 3", respectivamente.

Preferentemente, el primer iniciador radicalario auxiliar es soluble en agua.

El primer iniciador radicalario auxiliar forma radicales por inducción térmica, preferentemente a temperaturas por encima de 20°C, más preferentemente por encima de 25°C, aún más preferentemente por encima de 30°C, todavía más preferentemente por encima de 35°C, de la manera más preferente por encima de 40°C y en particular por encima de 45°C.

El primer iniciador radicalario auxiliar se selecciona preferentemente de compuestos nitrogenados, más preferentemente compuestos azoicos. Los compuestos azoicos adecuados son aquellos en los que el grupo azo está preferentemente sustituido con átomos de carbono terciarios que preferentemente llevan grupos alquilo y/o grupos nitrilo o éster.

Los ejemplos adecuados para el primer iniciador radicalario auxiliar incluyen

(i) Compuestos azoicos solubles en agua e insolubles en agua, tales como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (Vazo 56 o V-50), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) (Vazo 33), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (Vazo 52), 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (Vazo 64), 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo (Vazo 67), 1,1-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo) (Vazo 88), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VA-044), 2,2'-azobis(2-ciclopropilpropionitrilo) y 2,2'-azobis(metilisobutirato) (V-601), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VA-61), diclorhidrato de 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano} (V-60), y 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida] (VA-086) (que se puede obtener de DuPont o Wako Pure Chemical Industries Ltd.); 2,2'-azobis(isobutirato de metilo), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis(isobutiramida)dihidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida) en forma de base libre o clorhidrato, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida} y 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}; y



- (ii) peróxidos orgánicos solubles en agua e insolubles en agua, tales como hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dit-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxi isopropil carbonato de t-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, hidroperóxido de benzoílo, peróxido de 2,5-dimetilhexino-2,5-di-t-butilo, peróxido de 2,5-dimetilhexano-2,5-di-t-butilo, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de isopropilbenceno, peróxido de acetilo, peróxido de diacetilo, peracetato de t-butilo, peroxicarbonato de isopropilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peróxido de laurilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de decanoílo, peróxido de diisononanoílo, peróxido de didecanoílo, peróxido de dioctanoílo, peroxidicarbonato de dicetilo, di(4-t-butilciclohexil)peroxi dicarbonato (Perkadox 16S disponible en Akzo Nobel), di(2-etilhexil)peroxi dicarbonato, t-butilperoxi pivalato (Lupersol 11 disponible de Elf Atochem), t-butilperoxi-2-etilhexanoato (Trigonox 21-C50 disponible de Akzo Nobel), acetil ciclohexano sulfonil peróxido, perneodecanoato de t-amilo, perneodecanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, perpivalato de t-amilo, peróxido de bis(2,4-diclorobenzoílo), peróxido de bis(4-clorobenzoílo), peróxido de bis(2-metilbenzoílo), peróxido de ácido disuccínico, perisobutirato de t-butilo, permaleinato de t-butilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, perisononoato de t-butilo, 2,5-dibenzoato de 2,5-dimetilhexano, perbenzoato de t-amilo, perbenzoato de t-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxi)butano, 2,2 bis(t-butilperoxi)propano, 3-t-butilperoxi 3fenilftalida,  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butilperoxi isopropil)benceno, 3,5-bis(t-butilperoxi)3,5-dimetil 1,2-dioxolano, 3,3,6,6,9,9-hexametil 1,2,4,5-tetraoxa ciclononano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano y mono- $\alpha$ -hidroperóxido de diisopropilbenceno; y
- (iii) peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de potasio, persulfato de potasio y persulfato de amonio.

Preferentemente, el primer iniciador radicalario auxiliar se selecciona del grupo que consiste en diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (Vazo 56 o V-50), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2imidazolin-2-il)propano] (VA-044), 2,2'-azobis(2-ciclopropilpropionitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-[1-(2-hidroxietyl)-2-imidazolin-2-il]propano] (V-60), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VA-61) y 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietyl)propionamida] (VA-86).

En una realización particularmente preferida, el primer iniciador radicalario auxiliar es el diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (Vazo 56 o V-50).

En una realización preferida, la cantidad en peso relativo del primer iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo del 0,0001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,0005 al 0,1% en peso, aún más preferentemente del 0,0008 al 0,01% en peso, todavía más preferentemente del 0,0010 al 0,008% en peso, de la manera más preferente del 0,0015 al 0,007% en peso, y en particular del 0,0020 al 0,006% en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción. En otra realización preferida, la cantidad en peso relativo del primer iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo del 0,0001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,0005 al 0,1% en peso, aún más preferentemente del 0,001 al 0,08% en peso, todavía más preferentemente del 0,005 al 0,06% en peso, de la manera más preferente del 0,008 al 0,04% en peso, y en particular del 0,010 al 0,02% en peso con relación al peso total de la mezcla de reacción.

En una realización preferida, la cantidad de primer iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo del 0,001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,005 al 0,5% en peso, aún más preferentemente del 0,008 al 0,1% en peso, todavía más preferentemente del 0,010 al 0,07% en peso, de la manera más preferentemente del 0,012 al 0,04% en peso, y en particular del 0,015 al 0,035% en peso con respecto al peso de la composición monomérica. En otra realización preferida, la cantidad de primer iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo del 0,001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,005 al 0,8% en peso, aún más preferentemente del 0,010 al 0,6% en peso, todavía más preferentemente del 0,030 al 0,4% en peso, de la manera más preferente del 0,040 al 0,2% en peso, y en particular del 0,050 al 0,1% en peso con respecto al peso de la composición monomérica.

En una realización preferida, la cantidad molar del primer iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, más preferentemente de 0,05 a 5 ppm, aún más preferentemente de 0,10 a 1 ppm, todavía más preferentemente de 0,15 a 0,7 ppm, de la manera más preferente de 0,18 a 0,5 ppm, y en particular de 0,20 a 0,4 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales. En otra realización preferida, la cantidad molar del primer iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,001 a 1 ppm, más preferentemente de 0,005 a 0,8 ppm, aún más preferentemente de 0,010 a 0,50 ppm, todavía más preferentemente de 0,015 a 0,30 ppm, de la manera más preferente de 0,018 a 0,20 ppm, y en particular de 0,02 a 0,15 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales.

Además del sistema iniciador redox y el primer iniciador radicalario auxiliar, se añade un segundo iniciador radicalario auxiliar en la etapa (C) del método de acuerdo con la invención.

En una realización preferida, el segundo iniciador radicalario auxiliar es capaz de formar radicales por descomposición térmica así como por reacciones redox. Para posibles ejemplos del segundo iniciador radicalario auxiliar, también se hace referencia al sistema iniciador redox y al primer iniciador radicalario auxiliar que se describen en las secciones anteriores.

En el presente método, el segundo iniciador radicalario auxiliar no es idéntico al agente oxidante que está comprendido en el sistema iniciador redox, ni al primer iniciador radicalario auxiliar.

5 El segundo iniciador radicalario auxiliar es preferentemente un agente oxidante, por ejemplo un compuesto azoico, un hidroperóxido, un peróxido o un persulfato. Los ejemplos adecuados incluyen hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, hidroperóxido de cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo y peróxido de acetilo.

Preferentemente, el segundo iniciador radicalario auxiliar es un peróxido orgánico, más preferentemente un hidroperóxido y de la manera más preferente hidroperóxido de t-butilo.

10 En una realización preferida, la cantidad en peso relativo del segundo iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, más preferentemente de 0,05 a 5 ppm, aún más preferentemente de 0,08 a 1 ppm, todavía más preferentemente de 0,11 a 0,5 ppm, de la manera más preferente de 0,13 a 0,35 ppm, y en particular de 0,15 a 0,25 ppm con respecto al peso total de la mezcla de reacción. En otra realización preferida, la cantidad en peso relativo del segundo iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, más preferentemente de 0,1 a 7 ppm, aún más preferentemente de 0,3 a 5 ppm, todavía más preferentemente de 0,5 a 3 ppm, de la manera más preferente de 0,6 a 1 ppm, y en particular de 0,65 a 0,85 ppm con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

15 En una realización preferida, la cantidad de segundo iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, más preferentemente de 0,05 a 8 ppm, aún más preferentemente de 0,1 a 6 ppm, todavía más preferentemente de 0,5 a 4 ppm, de la manera más preferente de 0,7 a 2 ppm, y en particular de 0,9 a 1,3 ppm con respecto al peso de la composición monomérica. En otra realización preferida, la cantidad de segundo iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, más preferentemente de 1 a 8 ppm, aún más preferentemente de 2 a 7 ppm, todavía más preferentemente de 2,5 a 6 ppm, de la manera más preferente de 3 a 5 ppm, y en particular de 3,5 a 4,1 ppm con respecto al peso de la composición monomérica.

20 En una realización preferida, la cantidad molar del segundo iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, más preferentemente de 0,05 a 5 ppm, aún más preferentemente de 0,10 a 1 ppm, todavía más preferentemente de 0,15 a 0,5 ppm, de la manera más preferente de 0,18 a 0,4 ppm, y en particular de 0,20 a 0,3 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales. En otra realización preferida, la cantidad molar del segundo iniciador radicalario auxiliar está en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, más preferentemente de 0,1 a 7 ppm, aún más preferentemente de 0,50 a 4 ppm, todavía más preferentemente de 0,60 a 2 ppm, de la manera más preferente de 0,70 a 1 ppm, y en particular de 0,75 a 0,8 ppm con respecto a la cantidad molar de los monómeros polimerizables por radicales.

25 En el método de acuerdo con la invención, se emplea una combinación de al menos un sistema iniciador redox y al menos un iniciador radicalario auxiliar.

30 Preferentemente, en el método de acuerdo con la invención, se añade a la mezcla de reacción una combinación que consiste en un sistema iniciador redox, un primer iniciador radicalario auxiliar y un segundo iniciador radicalario auxiliar.

35 En una realización preferida del método de la invención, el sistema iniciador redox comprende un persulfato y/o un bisulfito y/o el primer iniciador radicalario auxiliar es un compuesto azoico y/o el segundo iniciador radicalario auxiliar es un peróxido orgánico.

40 En una realización particularmente preferida del método de la invención, el sistema iniciador redox comprende persulfato de sodio y bisulfito de sodio, el primer iniciador radicalario auxiliar es el diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y el segundo iniciador radicalario auxiliar es hidroperóxido de t-butilo.

45 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la cantidad total de iniciador que comprende el sistema iniciador redox, el primer iniciador radicalario auxiliar y el segundo iniciador radicalario auxiliar, está en el intervalo del 0,0001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,0005 al 0,5% en peso, aún más preferentemente del 0,001 al 0,09% en peso, todavía más preferentemente del 0,003 al 0,05% en peso o del 0,005 al 0,05% en peso, de la manera más preferente del 0,004 al 0,03% en peso o del 0,010 al 0,035% en peso, y en particular del 0,005 al 0,01% en peso o del 0,015 al 0,025% en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

50 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la cantidad total de iniciador que comprende el sistema iniciador redox, el primer iniciador radicalario auxiliar y el segundo iniciador radicalario auxiliar, está en el intervalo del 0,001 al 10% en peso, más preferentemente del 0,003 al 1,0% en peso, aún más preferentemente del 0,005 al 0,5% en peso, todavía más preferentemente del 0,007 al 0,1% en peso, de la manera más preferente del 0,009 al 0,07% en peso, y en particular del 0,01 al 0,05% en peso con respecto al peso de la composición monomérica. En otra realización preferida del método de acuerdo con la invención, la cantidad total de iniciador que comprende el sistema iniciador redox, el primer iniciador radicalario auxiliar y el segundo iniciador radicalario auxiliar, está en el intervalo del 0,001 al 10% en peso, más preferentemente del 0,01 al 1,0% en peso, aún más preferentemente del 0,03 al 0,8% en peso, todavía más preferentemente del 0,05 al 0,4% en peso, de la manera

## ES 2 731 575 T3

más preferente del 0,08 al 0,25% en peso, y en particular del 0,10 al 0,15% en peso con respecto al peso de la composición monomérica.

5 En el método de acuerdo con la invención, se pueden añadir iniciadores de polimerización adicionales a la mezcla de reacción, aparte del sistema iniciador redox, el primer iniciador radicalario auxiliar y el segundo iniciador radicalario auxiliar.

Las realizaciones preferidas A1 a A26 en relación con el contenido en peso relativo del agente oxidante con respecto al contenido en peso del primer iniciador radicalario auxiliar se resumen en las tablas a continuación:

	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	A <sup>3</sup>	A <sup>4</sup>	A <sup>5</sup>	A <sup>6</sup>	A <sup>7</sup>	A <sup>8</sup>	A <sup>9</sup>	A <sup>10</sup>	A <sup>11</sup>	A <sup>12</sup>	A <sup>13</sup>
agente oxidante	90	80	75	70	65	60	57	55	53	50	47	45	43
primer iniciador radicalario auxiliar	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A <sup>14</sup>	A <sup>15</sup>	A <sup>16</sup>	A <sup>17</sup>	A <sup>18</sup>	A <sup>19</sup>	A <sup>20</sup>	A <sup>21</sup>	A <sup>22</sup>	A <sup>23</sup>	A <sup>24</sup>	A <sup>25</sup>	A <sup>26</sup>
agente oxidante	40	37	35	33	30	27	25	23	20	17	15	13	10
primer iniciador radicalario auxiliar	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10 Las realizaciones preferidas B<sup>1</sup> a B<sup>26</sup> en relación con el contenido en peso relativo del agente reductor con respecto al contenido en peso del primer iniciador radicalario auxiliar se resumen en las tablas a continuación:

	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	B <sup>6</sup>	B <sup>7</sup>	B <sup>8</sup>	B <sup>9</sup>	B <sup>10</sup>	B <sup>11</sup>	B <sup>12</sup>	B <sup>13</sup>
agente reductor	90	80	75	70	65	60	57	55	53	50	47	45	43
primer iniciador radicalario auxiliar	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B <sup>14</sup>	B <sup>15</sup>	B <sup>16</sup>	B <sup>17</sup>	B <sup>18</sup>	B <sup>19</sup>	B <sup>20</sup>	B <sup>21</sup>	B <sup>22</sup>	B <sup>23</sup>	B <sup>24</sup>	B <sup>25</sup>	B <sup>26</sup>
agente reductor	40	37	35	33	30	27	25	23	20	17	15	13	10
primer iniciador radicalario auxiliar	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

15 Las realizaciones preferidas C<sup>1</sup> a C<sup>39</sup> en relación con el contenido en peso relativo del segundo iniciador radicalario auxiliar con respecto al contenido en peso del primer iniciador radicalario auxiliar se resumen en las tablas a continuación:

	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>11</sup>	C <sup>12</sup>	C <sup>13</sup>
segundo iniciador radicalario auxiliar	8,00	7,00	6,00	5,00	4,00	3,50	3,00	2,50	2,00	1,50	1,00	0,95	0,90
primer iniciador radicalario auxiliar	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	C <sup>14</sup>	C <sup>15</sup>	C <sup>16</sup>	C <sup>17</sup>	C <sup>18</sup>	C <sup>19</sup>	C <sup>20</sup>	C <sup>21</sup>	C <sup>22</sup>	C <sup>23</sup>	C <sup>24</sup>	C <sup>25</sup>	C <sup>26</sup>
segundo iniciador radicalario auxiliar	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60	0,57	0,55	0,53	0,50	0,47	0,45	0,43
primer iniciador radicalario auxiliar	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	C <sup>27</sup>	C <sup>28</sup>	C <sup>29</sup>	C <sup>30</sup>	C <sup>31</sup>	C <sup>32</sup>	C <sup>33</sup>	C <sup>34</sup>	C <sup>35</sup>	C <sup>36</sup>	C <sup>37</sup>	C <sup>38</sup>	C <sup>39</sup>
segundo iniciador	0,40	0,37	0,35	0,33	0,30	0,27	0,25	0,23	0,20	0,17	0,15	0,13	0,10

radicalario auxiliar														
primer iniciador radicalario auxiliar	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

5 Las realizaciones particularmente preferidas incluyen  $A^7B^{16}C^{16}$ ,  $A^8B^{16}C^{16}$ ,  $A^9B^{16}C^{16}$ ,  $A^{10}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{11}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{12}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{13}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{14}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{15}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{17}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{18}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{19}B^{16}C^{16}$ ,  $A^7B^{20}C^{23}$ ,  $A^8B^{20}C^{23}$ ,  $A^9B^{20}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{11}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{12}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{13}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{14}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{15}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{16}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{17}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{18}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{19}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{16}B^{11}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{12}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{13}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{14}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{15}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{17}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{18}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{19}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{20}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{21}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{22}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{23}C^{16}$ ,  $A^{10}B^{11}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{12}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{13}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{14}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{15}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{16}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{17}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{18}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{19}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{21}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{22}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{23}C^{23}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{15}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{16}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{17}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{18}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{19}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{20}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{21}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{22}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{23}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{24}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{25}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{26}$ ,  $A^{16}B^{16}C^{27}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{15}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{16}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{17}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{18}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{19}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{20}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{21}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{22}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{23}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{24}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{25}$ ,  $A^{10}B^{20}C^{26}$  y  $A^{10}B^{20}C^{27}$ .

10 En otra realización particularmente preferida, los contenidos en peso relativos de agente oxidante, agente reductor, primer iniciador radicalario auxiliar y segundo iniciador radicalario auxiliar son de 37,5 a 37,5 a 100 a 0,75, con respecto al contenido en peso del primer iniciador radicalario auxiliar.

15 En aún otra realización particularmente preferida, los contenidos en peso relativos de agente oxidante, agente reductor, primer iniciador radicalario auxiliar y segundo iniciador radicalario auxiliar son de 50,00 a 25,00 a 100 a 0,53, con respecto al contenido en peso del primer iniciador radicalario auxiliar.

20 En otra realización particularmente preferida, los contenidos en peso relativos de agente oxidante, agente reductor, primer iniciador radicalario auxiliar y segundo iniciador radicalario auxiliar son de 33,33 a 26,67 a 100 a 0,47, con respecto al contenido en peso del primer iniciador radicalario auxiliar.

20 Preferentemente, los iniciadores se disuelven en el disolvente de la mezcla de reacción y se añaden a la mezcla de reacción como una solución.

25 Los iniciadores se pueden añadir completamente o también solo en parte al comienzo de la polimerización, con la subsiguiente distribución de la cantidad residual a durante todo el curso de la polimerización, con la condición de que al menos una parte del sistema iniciador redox y al menos una parte de uno o más iniciadores radicalarios auxiliares se añadan a la mezcla de reacción antes de que polimerice el 90% en moles de los monómeros polimerizables por radicales, que originalmente estaban contenidos en la composición monomérica.

El sistema iniciador redox y uno o más iniciadores radicalarios auxiliares se pueden añadir a la mezcla de reacción de forma secuencial o simultánea.

30 En la etapa (C), los monómeros polimerizables por radicales se polimerizan añadiendo a la mezcla de reacción de forma secuencial o simultánea

(iii) una cantidad predeterminada de un sistema iniciador redox que comprende un agente oxidante y un agente reductor;

(iv) una cantidad predeterminada de un primer iniciador radicalario auxiliar; y

(v) una cantidad predeterminada de un segundo iniciador radicalario auxiliar;

35 con la condición de que al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar, y al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar se añada a la mezcla de reacción antes de que polimerice el 90% en moles de los monómeros polimerizables por radicales, que originalmente estaban contenidos en la composición monomérica.

40 Preferentemente, la "cantidad predeterminada" de sistema iniciador redox, primer iniciador radicalario auxiliar y segundo iniciador radicalario auxiliar, respectivamente, es la cantidad total de dicho sistema iniciador redox, dicho primer iniciador radicalario auxiliar y dicho segundo iniciador radicalario auxiliar, respectivamente, que es empleada en el método de acuerdo con la invención.

45 Preferentemente, una "parte de la cantidad predeterminada" de sistema iniciador redox, primer iniciador radicalario auxiliar y segundo iniciador radicalario auxiliar, respectivamente, es al menos el 10% en peso, más preferentemente al menos el 50% en peso, aún más preferentemente al menos el 70% en peso, y todavía más preferentemente al menos el 80% en peso, de la manera más preferente al menos el 90% en peso, y en particular al menos el 99% en peso de la cantidad predeterminada de dicho sistema iniciador redox, dicho primero iniciador radicalario auxiliar y dicho segundo iniciador radicalario auxiliar, respectivamente.

Al menos una parte de la cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, al menos una parte de la cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar, y al menos una parte de la cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar se añade a la mezcla de reacción antes de que el 90% en moles, preferentemente antes de que el 95% en moles, más preferentemente antes de que el 97% en moles, de la manera más preferente antes de que el 99% en moles, y en particular antes de que el 99,999% en moles de los monómeros polimerizables por radicales, que originalmente estaban contenidos en la composición monomérica, polimericen.

En una realización preferida, la etapa (C) comprende las subetapas de

(C<sub>1</sub>) añadir la al menos una parte de la cantidad predeterminada del sistema iniciador redox a la mezcla de reacción;

(C<sub>2</sub>) añadir la al menos una parte de la cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar a la mezcla de reacción; y

(C<sub>3</sub>) añadir la al menos una parte de la cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar a la mezcla de reacción;

en la que la subetapa (C<sub>2</sub>) se realiza después de la subetapa (C<sub>1</sub>), y en la que la subetapa (C<sub>3</sub>) se realiza después de la subetapa (C<sub>2</sub>).

Preferentemente, en la subetapa (C<sub>1</sub>), el agente oxidante se añade antes que el agente reductor.

Cuando la etapa (C) se realiza como un proceso continuo de polimerización, por ejemplo, en una cinta transportadora móvil, la mezcla de reacción comprende una pluralidad de secciones que difieren entre sí en el progreso de la reacción de polimerización. El grado de polimerización en las secciones al comienzo de la cinta transportadora es comparativamente bajo, mientras que el grado de polimerización en las secciones al final de la cinta transportadora es comparativamente alto. Por lo tanto, en una polimerización continua, las condiciones definidas para la "mezcla de reacción" se aplican a cada una de dichas secciones.

Al final de la polimerización, preferentemente se añade un sistema iniciador redox o un iniciador radicalario para reducir el contenido de monómeros residuales.

El sistema iniciador redox o el iniciador radicalario, que se añade para reducir el contenido de monómeros residuales, puede ser idéntico o diferente al sistema iniciador redox y/o el primer iniciador radicalario auxiliar y/o el segundo iniciador radicalario auxiliar de la etapa (C).

En una realización preferida, el sistema iniciador redox o el iniciador radicalario, que se añade para reducir el contenido de monómeros residuales, es un sistema iniciador redox que es preferentemente idéntico al sistema iniciador redox de la etapa (C).

En una realización preferida, el sistema iniciador redox o el iniciador radicalario, que se añade para reducir el contenido de monómeros residuales, es un iniciador radicalario que es preferentemente idéntico al primer iniciador radicalario auxiliar y/o el segundo iniciador radicalario auxiliar de la etapa (C).

En una realización particularmente preferida, el sistema iniciador redox o el iniciador radicalario, que se añade para reducir el contenido de monómeros residuales, es un iniciador radicalario que es preferentemente idéntico al primer iniciador radicalario auxiliar de la etapa (C).

Preferentemente, la cantidad de sistema iniciador redox o iniciador radicalario, que se añade para reducir el contenido de monómeros residuales, es del 0,001 al 1% en peso, más preferentemente del 0,003 al 0,7% en peso, aún más preferentemente del 0,005 al 0,4% en peso, todavía más preferentemente del 0,007 al 0,1% en peso, de la manera más preferente del 0,009 al 0,08% en peso y en particular del 0,01 al 0,07% en peso con respecto al peso total de la dispersión polimérica. Preferentemente, la cantidad de sistema iniciador redox o iniciador radicalario, que se añade para reducir el contenido de monómeros residuales, es del 0,01 al 2% en peso, más preferentemente del 0,03 al 1,6% en peso, aún más preferentemente del 0,05 al 1,3% en peso, todavía más preferentemente del 0,07 al 1,0% en peso, de la manera más preferente del 0,09 al 0,7% en peso y en particular del 0,10 al 0,5% en peso con respecto a la cantidad total de la composición monomérica. Preferentemente, la cantidad de sistema iniciador redox o iniciador radicalario, que se añade para reducir el contenido de monómeros residuales es de del  $1 \cdot 10^{-7}$  al  $1 \cdot 10^{-2}$ % en moles, más preferentemente del  $8 \cdot 10^{-7}$  al  $5 \cdot 10^{-3}$ % en moles, aún más preferentemente del  $2 \cdot 10^{-6}$  al  $1 \cdot 10^{-3}$ % en moles, de la manera más preferente del  $8 \cdot 10^{-6}$  al  $5 \cdot 10^{-4}$ % en moles y en particular del  $2 \cdot 10^{-5}$  al  $1,5 \cdot 10^{-4}$ % en moles con respecto a la cantidad total de la composición monomérica.

En otra realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la composición monomérica y/o el dispersante polimérico se distribuyen en el recipiente de reacción durante la polimerización. En general, una parte, por ejemplo, inicialmente se introducen del 10 al 20% de los monómeros polimerizables por radicales y el dispersante polimérico. Después del inicio de la polimerización, se efectúa la distribución antes mencionada, opcionalmente acompañada de una distribución adicional del iniciador de la polimerización.

Además, también es posible retirar el disolvente durante la polimerización y, opcionalmente, añadir más dispersante polimérico.

5 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, se añade más dispersante polimérico a la dispersión polimérica después de la etapa (C), o después de las etapas opcionales (D), (E) o (F). Dicho dispersante polimérico adicional puede ser idéntico o diferente al dispersante polimérico de la etapa (A).

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el dispersante polimérico adicional es idéntico al dispersante polimérico de la etapa (A).

10 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, se añade una cantidad predeterminada del dispersante polimérico en la etapa (A), mientras que el resto de dicha cantidad predeterminada de dispersante polimérico se añade después de la etapa (C) o después de las etapas opcionales (D), (E) o (F).

En una realización particularmente preferida del método de acuerdo con la invención, se añade dispersante polimérico adicional a la dispersión de polímero después de la etapa (D).

15 Preferentemente, la cantidad de dispersante polimérico adicional es del 0,1 al 20% en peso, más preferentemente del 0,5 al 16% en peso, aún más preferentemente del 0,7 al 13% en peso, todavía más preferentemente del 1,0 al 10% en peso, de la manera más preferente del 1,3 al 7% en peso y en particular del 1,5 al 5% en peso con respecto al peso total de la dispersión polimérica.

20 Preferentemente, la cantidad de dispersante polimérico adicional es del 1 al 50% en peso, más preferentemente del 3 al 40% en peso, aún más preferentemente del 5 al 30% en peso, todavía más preferentemente del 6 al 25% en peso, de la manera más preferente del 7 al 20% en peso y en particular del 8 al 15% en peso con respecto a la cantidad total de la composición monomérica. Preferentemente, la cantidad de dispersante polimérico adicional es del 0,0001 al 0,1% en moles, más preferentemente del 0,0003 al 0,08% en moles, aún más preferentemente del 0,0005 al 0,04% en moles, todavía más preferentemente del 0,0006 al 0,01% en moles, de la manera más preferente del 0,0007 al 0,009% en moles y, en particular, del 0,0008 al 0,008% en moles con respecto a la cantidad total de la composición monomérica.

25 Preferentemente, la cantidad de dispersante polimérico adicional es del 1 al 25% en peso, más preferentemente del 3 al 22% en peso, aún más preferentemente del 5 al 20% en peso, todavía más preferentemente del 7 al 18% en peso, de la manera más preferente del 9 al 17% en peso y en particular del 10 al 16% en peso con respecto al peso del dispersante polimérico de la etapa (A).

30 La temperatura de polimerización generalmente es de 0 a 120°C, preferentemente de 25 a 90°C. La temperatura de polimerización se puede seleccionar basándose en la cinética de descomposición del iniciador utilizado.

La temperatura de la mezcla de reacción antes de la etapa (C) tiene un potencial significativo para efectuar la distribución del peso molecular del polímero. Por ejemplo, las temperaturas de reacción más altas causan una mayor tasa de descomposición de un iniciador inducido térmicamente, lo que generalmente da como resultado cadenas poliméricas de peso molecular más bajo.

35 Opcionalmente, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura superior a la temperatura ambiente en la etapa (B).

40 En una realización preferida, en la etapa opcional (B) del método de la invención, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura superior a 20°C, más preferentemente superior a 25°C, de la manera más preferente superior a 30°C y en particular superior a 35°C. En otra realización preferida, en la etapa opcional (B) del método de la invención, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de a lo sumo 50°C, más preferentemente a lo sumo 45°C, de la manera más preferente a lo sumo 40°C y en particular a lo sumo 35°C.

45 En una realización preferida, la etapa (C) continúa en condiciones adiabáticas. Para los fines de la memoria descriptiva, las "condiciones adiabáticas" también deben incluir aquellas condiciones de reacción en las que no se suministra calor adicional durante la etapa (C) y donde el calor que se libera durante la etapa (C) no se disipa al enfriar activamente la mezcla de reacción durante la etapa (C).

En otra realización preferida, la etapa (C) continúa en condiciones isotérmicas.

Preferentemente, el valor de pH de la mezcla de reacción se ajusta a un valor de  $4,8 \pm 3$  (es decir, de 1,8 a 7,8), más preferentemente  $4,8 \pm 2$  y de la manera más preferente  $4,8 \pm 1$  antes de la etapa (C).

50 Preferentemente, durante la etapa (C), la mezcla de reacción se agita a la velocidad máxima del agitador a la cual un par de al menos 15 N/cm, preferentemente al menos 17 N/cm, más preferentemente al menos 20 N/cm, aún más preferentemente al menos 25 N/cm, todavía más preferentemente al menos 30 N/cm, de la manera más preferente al menos 35 N/cm y en particular al menos 40 N/cm debe aplicarse.

Los tiempos de polimerización son los mismos que los usados convencionalmente en la técnica, generalmente de 1,5 a 18 horas y preferentemente de 2 a 6 horas, aunque se podría usar tan solo media hora. Sin embargo, intentar una polimerización más rápida durante un período de tiempo más corto crea problemas para eliminar el calor. A este respecto, se prefiere mucho que el medio de polimerización se agite bien o se agite durante la polimerización.

- 5 El equipo utilizado para la polimerización puede ser simplemente reactores estándar, tales como los que se usan para las polimerizaciones de aceite en agua o de agua en aceite o de agua en agua.

La conversión de la polimerización o el final de la polimerización se puede detectar fácilmente determinando el contenido de monómeros residuales. Los métodos para este fin son familiares para los expertos en la materia (por ejemplo, HPLC).

- 10 La polimerización se lleva a cabo preferentemente de tal manera que el sistema se purga con un gas inerte y se polimeriza en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno.

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

- 15 Preferentemente, no se añaden fibras, tales como fibras sintéticas, fibras naturales, fibras semisintéticas o fibras inorgánicas, a la mezcla de reacción. Preferentemente, la dispersión polimérica de acuerdo con la invención no contiene ninguna fibra, tal como fibras sintéticas, fibras naturales, fibras semisintéticas o fibras inorgánicas.

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

- 20 En la etapa opcional (D), el contenido de monómero residual se reduce preferentemente añadiendo a la mezcla de reacción

- un sistema iniciador redox; y/o
- un iniciador radicalario auxiliar que puede ser idéntico al primer y/o segundo iniciador radicalario; y/o
- un tercer iniciador radicalario auxiliar que es diferente del primer y segundo iniciador radicalario.

- 25 En una realización preferida, en la etapa opcional (D), el contenido de monómero residual se reduce añadiendo a la mezcla de reacción

- el resto de la etapa (C) de la cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, el resto de la etapa (C) de la cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario auxiliar, y/o el resto de la etapa (C) de la cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario auxiliar; y/o

- 30 - un tercer iniciador radicalario auxiliar.

La etapa opcional (D) se realiza después de la etapa (C). Preferentemente, de acuerdo con esta realización, la etapa (D) se realiza después de que se ha alcanzado la temperatura máxima y/o después de que se haya polimerizado al menos el 90% en moles de los monómeros polimerizables por radicales, que originalmente estaban contenidos en la composición monomérica.

- 35 Preferentemente, la cantidad molar de dicho resto de la etapa (C) de la cantidad predeterminada con respecto a la cantidad predeterminada total del sistema iniciador redox, el primer iniciador radicalario auxiliar y el segundo iniciador radicalario auxiliar, respectivamente, es de 1:100 a 100:1, más preferentemente de 1:1 a 50:1, aún más preferentemente de 2:1 a 40:1, todavía más preferentemente de 3:1 a 30:1, de la manera más preferente de 4:1 a 20:1 y en particular de 5:1 a 15:1.

- 40 Los destructores de monómeros residuales en el sentido de la invención son sustancias que modifican los monómeros polimerizables por medio de una reacción química de tal manera que ya no son polimerizables, de manera que dentro del significado de la invención ya no son monómeros. Para este fin se pueden usar sustancias que reaccionan con el doble enlace presente en los monómeros y/o sustancias que pueden iniciar una polimerización más extensa. Como destructores de monómeros residuales que reaccionan con el doble enlace, por

- 45 ejemplo, se pueden usar agentes reductores, preferentemente sustancias del grupo de ácidos y sales neutras de ácidos derivados de azufre que tienen un número de oxidación menor que VI, preferentemente ditionito de sodio, tiosulfato de sodio, sulfito de sodio o disulfito de sodio, y/o sustancias que tienen un grupo sulfuro de hidrógeno, preferentemente hidrógeno sulfuro de sodio o compuestos del grupo de tioles, preferentemente mercaptoetanol, dodecil mercaptano, ácido tiopropiónico o sales de ácido tiopropiónico o ácido tiopropanosulfónico o sales de ácido

- 50 tiopropanosulfónico, y/o sustancias del grupo de aminas, preferentemente del grupo de aminas con baja volatilidad, preferentemente diisopropanolamina o aminoetiletanolamina, y/o sustancias del grupo que comprende sales de Bunte, ácido formamídina sulfínico, dióxido de azufre, soluciones acuosas y orgánicas de dióxido de azufre o tio

urea.

5 Preferentemente, la dispersión polimérica tiene un contenido residual de monómeros catiónicos polimerizables por radicales de a lo sumo 5.000 ppm, más preferentemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más preferentemente a lo sumo 1.000 ppm, todavía más preferentemente a lo sumo 800 ppm, de la manera más preferente a lo sumo 600 ppm y en particular a lo sumo 400 ppm.

Preferentemente, la dispersión polimérica tiene un contenido residual de monómeros no iónicos polimerizables por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) de a lo sumo 5.000 ppm, más preferentemente a lo sumo 2.500 ppm, aún más preferentemente a lo sumo 1.000 ppm, todavía más preferentemente a lo sumo 800 ppm, de la manera más preferente como máximo 600 ppm y en particular como máximo 400 ppm.

10 La reacción de polimerización de la etapa (C) transforma la mezcla de reacción en una dispersión polimérica. Después de la etapa (C) o después de la etapa opcional (D) o después de la etapa preferida (F), la dispersión polimérica resultante puede destilarse para reducir el contenido del disolvente.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una dispersión polimérica que comprende

(i) un dispersante polimérico y

15 (ii) un polímero derivado de una composición monomérica que comprende monómeros polimerizables por radicales,

dispersión polimérica que se puede obtener mediante el método de acuerdo con la invención.

En una realización preferida, las dispersiones poliméricas contienen solo fracciones menores de polímeros de bajo peso molecular.

20 En una realización preferida, el polímero que se obtiene en la etapa (C) contiene azufre unido covalentemente.

Preferentemente, el polímero que se obtiene en la etapa (C) exhibe un grado de polimerización de al menos el 90%, más preferentemente al menos el 95%, aún más preferentemente al menos el 99%, todavía más preferentemente al menos el 99,9%, de la manera más preferente al menos 99,95% y, en particular, al menos el 99,99%.

25 El experto en la materia sabe cómo medir e influir en el peso molecular promedio en peso del polímero que se obtiene en la etapa (C), por ejemplo, modificando la concentración del iniciador, la adición de agentes de transferencia de cadena, y similares. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), preferentemente usando ácido fórmico al 1,5% como eluyente frente a estándares de pululano, o mediciones reológicas.

30 Preferentemente, el peso molecular promedio en peso del polímero que se obtiene en la etapa (C) es al menos 1.000.000 g mol<sup>-1</sup> o al menos 1.250.000 g mol<sup>-1</sup>, más preferentemente al menos 1.500.000 g mol<sup>-1</sup> o al menos 1.750.000 g mol<sup>-1</sup>, aún más preferentemente al menos 2.000.000 g mol<sup>-1</sup> o al menos 2.250.000 g mol<sup>-1</sup>, todavía más preferentemente al menos 2.500.000 g mol<sup>-1</sup> o al menos 2.750.000 g mol<sup>-1</sup>, de la manera más preferente al menos 3.000.000 g mol<sup>-1</sup> o al menos 3.250.000 g mol<sup>-1</sup>, y en particular al menos 3.500.000 g mol<sup>-1</sup> o al menos 3.750.000 g mol<sup>-1</sup>.

35 Preferentemente, la dispersidad de peso molecular  $M_w/M_n$  del polímero que se obtiene en la etapa (C) está dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferentemente 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 preferentemente  $2,7 \pm 0,5$ , aún más preferentemente  $2,7 \pm 0,4$ , todavía más preferentemente  $2,7 \pm 0,3$ , de la manera más preferente  $2,7 \pm 0,2$  y en particular  $2,7 \pm 0,1$ .

40 En una realización preferida de la dispersión polimérica de acuerdo con la invención, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del polímero que se obtiene en la etapa (C) es mayor que el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del dispersante polimérico.

45 En una realización preferida, la relación en peso relativo del polímero que se obtiene en la etapa (C) respecto al dispersante polimérico está dentro del intervalo de 10:1 a 0,1:1, más preferentemente de 9:1 a 0,25:1 o 4:1 a 0,6:1, aún más preferentemente de 8:1 a 0,5:1 o 3,5:1 a 0,7:1, todavía más preferentemente de 7:1 a 1:1 o 3:1 a 0,8:1, de la manera más preferente de 6:1 a 2:1 o 2,8:1 a 0,9:1 y en particular de 5:1 a 3:1 o 2,5:1 a 1:1. En otra realización preferida, la relación en peso relativo del polímero que se obtiene en la etapa (C) respecto al dispersante polimérico está dentro del intervalo de 9:1 a 0,05:1, más preferentemente de 7:1 a 0,1:1, aún más preferentemente de 5:1 a 0,3:1, todavía más preferentemente de 3:1 a 0,5:1, de la manera más preferente de 2:1 a 1:1 y en particular de 1,5:1 a 1,2:1. Preferentemente, la relación en peso relativo de polímero que se obtiene en la etapa (C):dispersante polimérico es  $> 1:1$ .

50 Preferentemente, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de la mezcla polimérica presente en la dispersión polimérica, que comprende el polímero que se obtiene en la etapa (C) y el dispersante polimérico, es al menos 1,5



10<sup>6</sup> g/mol, más preferentemente al menos 2,0 10<sup>6</sup> g/mol, aún más preferentemente al menos 2,5 10<sup>6</sup> g/mol, todavía más preferentemente al menos 3,0 10<sup>6</sup> g/mol, de la manera más preferente al menos 3,5 10<sup>6</sup> g/mol y en particular al menos 4,0 10<sup>6</sup> g/mol, medido de acuerdo con método de GPC.

Preferentemente, la dispersión polimérica de acuerdo con la invención tiene

5 - una viscosidad en solución (según Brookfield) dentro del intervalo de 500 a 5.000 mPas, más preferentemente de 600 a 3.000 mPas, aún más preferentemente de 700 a 2.500 mPas, de la manera más preferente de 800 a 1.800 mPas y en particular de 900 a 1.300 mPas; y/o

10 - una viscosidad del producto dentro del intervalo de 1.000 a 50.000 mPas, más preferentemente de 5.000 a 30.000 mPas, aún más preferentemente de 8.000 a 25.000 mPas, todavía más preferentemente de 10.000 a 20.000 mPas, de la manera más preferente de 12.000 a 19.000 mPas y en particular de 12.000 a 17.000 mPas; y/o

- una viscosidad salina dentro del intervalo de 300 a 1.500 mPas, más preferentemente de 400 a 1.300 mPas, aún más preferentemente de 500 a 1.200 mPas, de la manera más preferente de 550 a 1.100 mPas y en particular de 600 a 1.000 mPas.

15 En una realización particularmente preferida, la dispersión polimérica de acuerdo con la invención tiene una viscosidad del producto dentro del intervalo de 1.300 a 16.000 mPas; y una viscosidad en solución (según Brookfield) dentro del intervalo de 1.000 a 1.200 mPas; y una viscosidad salina dentro del intervalo de 860 a 960 mPas o de 680 a 780 mPas.

20 En una realización preferida, el contenido de sedimento, que está contenido en la dispersión polimérica de acuerdo con la invención, es a lo sumo el 30% en peso, preferentemente a lo sumo el 25% en peso, más preferentemente a lo sumo el 20% en peso, aún más preferentemente a lo sumo el 15% en peso, de la manera más preferente a lo sumo el 10% en peso y en particular a lo sumo el 5% en peso, según se determine mediante centrifugación.

25 Preferentemente, la dispersión de polímero de acuerdo con la invención exhibe un valor tan delta a 0,005 Hz (0,00464 Hz) en una solución al 0,5% en peso a 25°C dentro del intervalo de 4,0 a 12,0, más preferentemente de 4,5 a 10,0, de la manera más preferente de 5,0 a 9,0.

30 Tan delta es una medida de viscoelasticidad. El valor de tan delta es la relación del módulo de pérdida (viscoso) G'' respecto al módulo de almacenamiento (elástico) G' dentro del sistema. Las mediciones de G' y G'' se registran y se usan para calcular el tan delta (G''/G') por un lado, a una tensión equivalente, los materiales con un bajo tan delta (<1) y un valor G' más alto se tensan o deforman menos, por lo que exhiben una estructura asociada más fuerte. Estos materiales son mecánicamente estables y no se relajan en el marco temporal o en la frecuencia de la medición. Tales materiales son, por lo tanto, más elásticos. Por otro lado, a una tensión equivalente, los materiales con un mayor valor tan delta (> 1) y un mayor valor de G'' exhiben un tipo de respuesta viscosa y la tensión de la muestra permitirá que un polímero lineal se relaje a baja frecuencia. Se ha descubierto sorprendentemente que al variar la longitud de la cadena del resto hidrófobo del monómero hidrófobo polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I) (= R2), el valor tan delta de la dispersión polimérica puede disminuir. En otras palabras, la viscoelasticidad del sistema puede ser activada por la naturaleza química del monómero hidrófobo polimerizable por radicales.

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

Preferentemente, las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son líquidas. En comparación con los polvos y las pastas, las dispersiones líquidas son más fáciles de dosificar. Los polvos generalmente requieren equipos de dosificación costosos.

45 El contenido de disolvente de la dispersión polimérica puede ser como está después de la polimerización in situ. En una realización preferida, sin embargo, el contenido de disolvente se reduce, por ejemplo, vaporizando una parte del disolvente.

Preferentemente, la dispersión polimérica es acuosa, es decir, preferentemente, el disolvente al que se hace referencia a continuación es agua.

50 En una realización preferida, el contenido de disolvente de la dispersión de polímero está dentro del intervalo del 40 ± 25% en peso, más preferentemente el 40 ± 20% en peso, aún más preferentemente el 40 ± 15% en peso, todavía más preferentemente el 40 ± 10% en peso, de la manera más preferente el 40 ± 7,5% en peso y en particular el 40 ± 5% en peso. En otra realización preferida, el contenido de disolvente de la dispersión polimérica está dentro del intervalo del 50 ± 25% en peso, más preferentemente el 50 ± 20% en peso, aún más preferentemente el 50 ± 15% en peso, todavía más preferentemente el 50 ± 10% en peso, de la manera más preferente el 50 ± 7,5% en peso y en particular el 50 ± 5% en peso. En otra realización preferida, el contenido de disolvente de la dispersión polimérica

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

Preferentemente, el contenido del polímero que se obtiene en la etapa (C) está dentro del intervalo del  $0,1$  al  $90\%$  en peso, más preferentemente del  $1,0$  al  $80\%$  en peso, aún más preferentemente del  $2,5$  al  $70\%$  en peso, todavía más preferentemente del  $5,0$  al  $60\%$  en peso, de la manera más preferente del  $10$  al  $40\%$  en peso y en particular del  $15$  al  $25\%$  en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica.

15  
20  
En una realización preferida, el contenido total de polímero, es decir, el contenido del polímero que se obtiene en la etapa (C) y el dispersante polimérico, es al menos el  $20\%$  en peso, más preferentemente al menos el  $30\%$  en peso, aún más preferentemente al menos el  $33\%$  en peso o al menos el  $35\%$  en peso, todavía más preferentemente al menos el  $36\%$  en peso o al menos el  $40\%$  en peso, de la manera más preferente dentro del intervalo del  $45\%$  en peso al  $65\%$  en peso y, en particular, del  $50\%$  en peso al  $60\%$  en peso, basándose en el peso total de las dispersiones poliméricas. En otra realización preferida, el contenido de polímero total de las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención es de al menos el  $10\%$  en peso, más preferentemente al menos el  $15\%$  en peso, aún más preferentemente al menos el  $20\%$  en peso, todavía más preferentemente al menos el  $25\%$  en peso, de la manera más preferente dentro del intervalo del  $25\%$  en peso al  $45\%$  en peso y en particular del  $30\%$  en peso al  $40\%$  en peso, basándose en el peso total de las dispersiones poliméricas.

25  
30  
Preferentemente, el contenido total de polímero, es decir, el contenido del polímero que se obtiene en la etapa (C) y el dispersante polimérico, está dentro del intervalo del  $40 \pm 20\%$  en peso o el  $35 \pm 20\%$  en peso, más preferentemente el  $40 \pm 15\%$  en peso o el  $35 \pm 15\%$  en peso, aún más preferentemente el  $40 \pm 10\%$  en peso o el  $35 \pm 10\%$  en peso, y de la manera más preferente el  $40 \pm 5\%$  en peso o el  $35 \pm 5\%$  en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica. En una realización preferida, el contenido total de polímero es al menos el  $30\%$  en peso o al menos el  $36\%$  en peso, más preferentemente al menos el  $31\%$  en peso o al menos el  $37\%$  en peso, aún más preferentemente al menos el  $32\%$  en peso o al menos el  $38\%$  en peso, de la manera más preferente al menos el  $33\%$  en peso o el  $39\%$  en peso, de la manera más preferente al menos el  $34\%$  en peso o al menos el  $40\%$  en peso y en particular dentro del intervalo del  $32$  al  $36\%$  en peso o del  $40$  al  $45\%$  en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica.

35  
40  
En una realización particularmente preferida, el contenido de polímero total de las dispersiones poliméricas 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 más polímero (en condiciones ambientales y sin añadir emulsionantes adicionales). Preferentemente, el contenido total de polímero de la dispersión polimérica es al menos el  $50\%$  de dicha concentración límite, más preferentemente al menos el  $60\%$ , aún más preferentemente al menos el  $70\%$ , todavía más preferentemente al menos el  $80\%$ , de la manera más preferente al menos el  $85\%$  y en particular al menos el  $90\%$  de dicha concentración límite. El experto en la materia sabe cómo determinar la concentración límite de una dispersión polimérica en condiciones ambientales.

45  
50  
Por lo tanto, en otras palabras, el contenido de disolvente de las dispersiones poliméricas está, preferentemente, cerca del límite de saturación. Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención se pueden comercializar como concentrados estables que se diluyen antes de la aplicación individual. La provisión como concentrados reduce los costes de envío y mejora el rendimiento de manejo. Se ha descubierto sorprendentemente que la polimerización in situ en la etapa (C) de los monómeros que forman el polímero en presencia del dispersante polimérico se puede realizar a concentraciones de monómero comparativamente altas (es decir, a un contenido de disolvente comparativamente bajo) y, por lo tanto, se obtiene una dispersión polimérica altamente concentrada sin requerir etapas de concentración, tales como la evaporación de cantidades sustanciales de exceso de disolvente al vacío a temperatura elevada.

Cuando la dispersión polimérica es no acuosa, los polímeros contenidos en la dispersión polimérica que comprende el polímero obtenido en la etapa (C) y el dispersante polimérico, se pueden aislar y redispersar en agua. El experto en la materia sabe cómo aislar compuestos de soluciones y redispersarlos en un nuevo disolvente.

55  
Opcionalmente, las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención pueden contener componentes convencionales adicionales, por ejemplo, en forma de ácidos y/o sales solubles en agua o solubles en aceite.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el ácido se añade después de la polimerización en cantidades del  $0,1$  al  $5,0\%$  en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción. Pueden estar presentes ácidos orgánicos y/o ácidos inorgánicos solubles en agua. Más específicamente, los ácidos

orgánicos solubles en agua adecuados son ácidos orgánicos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, preferentemente ácidos mono-, di-, policarboxílicos alifáticos o aromáticos y/o ácidos hidroxicarboxílicos, preferentemente ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico, de forma especialmente preferente ácido cítrico, ácido adípico y/o ácido benzoico. Los ácidos inorgánicos adecuados son ácidos minerales solubles en agua, preferentemente 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.

Preferentemente, cuando están presentes una sal y un ácido, el anión de la sal difiere de la naturaleza química del ácido, es decir, cuando el ácido es ácido cítrico, la sal no es sal de ácido cítrico.

El ácido está presente preferentemente en cantidades del 0,1 al 5% en peso, más preferentemente del 0,1 al 3% en peso y de la manera más preferente del 0,4 al 1,2% en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica. La sal está presente preferentemente en cantidades del 0,1 al 5% en peso, más preferentemente del 0,1 al 3% en peso y de la manera más preferente del 0,6 al 1,4% en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica. El ácido y la sal tomados juntos están presentes preferentemente en cantidades de a lo sumo el 5% en peso, más preferentemente a lo sumo el 4% en peso, aún más preferentemente a lo sumo el 3% en peso, de la manera más preferente a lo sumo el 2,5% en peso y en particular, a lo sumo el 2,0% en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica.

Los componentes convencionales adicionales se pueden añadir antes, durante o después de la etapa (C). En una realización preferida, al menos una parte de la sal se añade antes de la etapa (C). En otra realización preferida, al menos una parte del ácido se añade después de la etapa (C), más preferentemente después de la etapa (D).

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

Además, las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención pueden contener alcoholes polifuncionales, preferentemente alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con aminas grasas en cantidades de hasta el 30% en peso, preferentemente hasta el 15% en peso, y más preferentemente hasta el 10% en peso, con respecto al dispersante polimérico. Más específicamente, los compuestos adecuados en este contexto son polialquilenglicoles, preferentemente polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloques de óxidos de propileno/etileno, con pesos moleculares de 50 a 50.000 g/mol, preferentemente de 1.500 a 30.000 g/mol, alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritritol y/o sorbitol como alcoholes polifuncionales solubles en agua y/o sus productos de reacción con aminas grasas que tienen  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$  en los residuos alquilo o alquileno.

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

Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son estables al almacenamiento, es decir, no se observa una sedimentación sustancial de los ingredientes durante el almacenamiento en condiciones ambientales durante varios días. Como la sedimentación causa un cambio en el valor de turbidez de la dispersión polimérica, la estabilidad en almacenamiento puede expresarse en términos de una disminución del valor de turbidez en almacenamiento. Los métodos ópticos adecuados para medir el valor de la turbidez son conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, el valor de turbidez de la dispersión polimérica no cambia más del 25%, más preferentemente no más del 20%, aún más preferentemente no más del 15%, todavía más preferentemente más del 10%, de la manera más preferente no más del 7,5% y en particular, no más del 5% después de su almacenamiento durante 28 días en condiciones ambientales.

Preferentemente, las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son ácidas, es decir, tienen un valor de pH inferior a 7,0, más preferentemente inferior a 6,5, aún más preferentemente inferior a 6,0, todavía más preferentemente inferior a 5,5, de la manera más preferente inferior a 5,0 y en particular inferior a 4,5.

Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención tienen varias ventajas sobre las dispersiones poliméricas convencionales, por ejemplo:

- los polímeros que tienen un peso molecular más alto pueden obtenerse dando como resultado, entre otras cosas, propiedades reológicas mejoradas de las dispersiones poliméricas;

- las viscosidades del producto y la resistencia a la sal son extremadamente altas - estas propiedades son particularmente deseables para una mejor recuperación de aceite o en máquinas de papel con circuito de agua cerrado; los productos que tienen altas viscosidades de producto muestran una tendencia decreciente a la formación de capas;

- la relación molar de monómeros iónicos respecto a monómeros no iónicos en el dispersante polimérico y/o en el

polímero que se obtiene en la etapa (C) puede variar dentro de límites amplios sin deteriorar significativamente las propiedades esenciales de las dispersiones poliméricas;

- la química del dispersante polimérico es sustancialmente independiente de la química del polímero que se obtiene en la etapa (C); y

5 - las propiedades ventajosas de las dispersiones poliméricas se mantienen en condiciones de cizallamiento.

10 Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son útiles como aditivos en procesos de separación sólido/líquido, por ejemplo, como floculantes en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos; como espesantes; o como agentes de retención o adyuvantes de drenaje, por ejemplo, en la fabricación de papel/retención en papel; o en deshidratación de lodos en plantas de alcantarillado o recuperación de petróleo. Muestran un rendimiento mejorado de la aplicación, especialmente con respecto a la retención de cenizas en la retención del papel y la deshidratación, particularmente en condiciones de cizallamiento. Las dispersiones poliméricas que se pueden obtener de acuerdo con la invención tienen la ventaja inesperada de ser excelentes adyuvantes en la fabricación de papel, particularmente útiles como agentes de retención y deshidratación en la fabricación de papel.

15 Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de la dispersión polimérica de acuerdo con la invención como floculante (agente floculante), preferentemente en la fabricación de papel, preferentemente como adyuvante de retención y/o adyuvante de drenaje, o como espesante o en la recuperación de petróleo, o como control de contaminantes o como ayuda de resistencia en seco.

20 A este respecto, "control de contaminantes" se refiere preferentemente a contaminantes que aparecen típicamente en la fabricación de papel, incluida la operación de fabricación de pasta y papel, tal como el control de stock de máquinas, por ejemplo, control de contaminantes orgánicos y control de escala inorgánica; optimización de la sección de prensa, por ejemplo, control de contaminantes del rollo de prensa, control de adherencia del rollo de prensa, acondicionamiento/limpieza de la tela de prensa o pasivación de la tela de prensa; pasivación de la sección del secador, por ejemplo, control de contaminantes del cilindro del secador o control de contaminantes de la tela del secador.

25 A este respecto, "adyuvante de resistencia en seco" también se refiere preferentemente a la tecnología papelera.

En una realización preferida, la dispersión polimérica de acuerdo con la invención se usa

- como floculante en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos;
- como espesante;
- como control de contaminantes;

30 - como adyuvante de resistencia en seco, agente de retención o adyuvante de drenaje en la fabricación de papel.

Un aspecto adicional se refiere a un proceso para la fabricación de papel, cartón o cartón duro, comprendiendo el proceso la etapa de (ii) añadir la dispersión polimérica de acuerdo con la invención a una suspensión acuosa celulósica. Preferentemente, el proceso comprende además la etapa de (i) añadir un dispersante polimérico adicional a la suspensión celulósica, en el que la etapa (i) se realiza preferentemente antes de la etapa (ii).

35 Preferentemente, el proceso se realiza en una máquina de papel que tiene un circuito cerrado de agua. Se ha descubierto sorprendentemente que la alta resistencia a la sal de las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención es particularmente ventajosa cuando el agua de proceso de la máquina se recicla, por ejemplo, por razones económicas y/o ecológicas. Por lo tanto, cuando el agua reciclada ya contiene una cierta cantidad de sal, esto no causa inmediatamente la precipitación del polímero de la dispersión polimérica. La capacidad salina de la dispersión polimérica es suficientemente alta para que el agua del proceso pueda reciclarse repetidamente sin deteriorar significativamente el rendimiento de la dispersión polimérica de acuerdo con la invención.

40 Preferentemente, el proceso para la fabricación de papel comprende formar una suspensión celulósica, flocular la suspensión, opcionalmente cizallar mecánicamente la suspensión y, opcionalmente, reflocular la suspensión, drenar la suspensión sobre un tamiz para formar una hoja y a continuación secar la hoja, en el que la suspensión se flocula y/o se re-flocula introduciendo la dispersión polimérica de acuerdo con la invención.

45 Se ha descubierto sorprendentemente que las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención proporcionan un rendimiento mejorado en términos de retención mejorada, particularmente en condiciones de cizallamiento, y aun así mantienen un buen rendimiento de drenaje y formación. Las dispersiones poliméricas floculan las fibras celulósicas y otros componentes del papel celulósico de manera más eficiente, lo que induce mejoras en la retención.

50 En el proceso para la fabricación de papel, la dispersión polimérica se puede añadir al stock de fabricación de papel como único agente de tratamiento en el proceso de fabricación de papel, aunque preferentemente la dispersión

polimérica se puede añadir como parte de un sistema de floculante multicomponente en el que la suspensión celulósica se flocula y después se reflocula.

5 En un aspecto, la suspensión celulósica es floculada por la dispersión polimérica (agente floculante) y después la suspensión celulósica se reflocula mediante una adición adicional de la dispersión polimérica (agente refloculante) o como alternativa, por otro material floculante (agente refloculante). Opcionalmente, los floculos formados se degradan antes de ser refloculados, aplicando por ejemplo un cizallamiento mecánico. Esto puede ser, por ejemplo, hacer pasar la suspensión celulósica floculada a través de una o más etapas de cizallamiento, tales como un tamiz central o una bomba de ventilador, etc.

10 En una forma alternativa, la suspensión celulósica se flocula introduciendo un material floculante (agente floculante) y la suspensión celulósica se reflocula introduciendo la dispersión polimérica (agente refloculante). Opcionalmente, los floculos se degradan antes de la refloculación.

15 La suspensión celulósica puede flocularse 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 central o incluso después del tamiz central. 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 pueden añadirse en estrecha proximidad, por ejemplo, sin ninguna etapa de cizallamiento entre las adiciones. Preferentemente, hay al menos una etapa de cizallamiento (preferentemente seleccionada de las etapas de limpieza, bombeo y mezcla) que separa la adición de agente floculante y agente refloculante. De manera deseable, cuando el agente floculante se aplica antes de una etapa de corte, por ejemplo, una bomba de ventilador o el tamiz central, el agente refloculante se puede añadir después de esa etapa de cizallamiento. Esto puede ser inmediatamente después de la etapa de cizallamiento o más a menudo después de la etapa de cizallamiento. Por lo tanto, el agente floculante se puede añadir antes de una bomba de ventilador y el agente refloculante se puede añadir después del tamiz central.

Por consiguiente, la dispersión polimérica se añade como agente floculante y/o como agente refloculante.

25 De manera deseable, la dispersión polimérica se puede añadir a la pulpa adicionada en una dosis de 5 a 5.000 ppm, más preferentemente de 50 a 4.000 ppm, aún más preferentemente de 150 a 3.000 ppm, todavía más preferentemente de 200 a 2.500 ppm, de la manera más preferente de 250 a 2.000 ppm y, en particular, de 300 a 1.700 ppm basándose en contenidos sólidos.

30 Cuando la dispersión de polímeros se usa en un proceso 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 y un material floculante diferente. Este material floculante puede ser cualquiera de los grupos que consisten en polímeros solubles en agua, microperlas poliméricas insolubles en agua, polisacáridos en partículas sin cocer y materiales inorgánicos. Los materiales floculantes adecuados incluyen materiales inorgánicos tales como materiales silíceos, alumbre, clorhidrato de aluminio y cloruro de polialuminio.

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

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

50 El material floculante puede ser un material silíceo que está en forma de una composición de micropartículas aniónicas. Los materiales silíceos incluyen partículas basadas en sílice, sílice coloidal, microgeles de sílice, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, borosilicatos, polialuminosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas y arcillas. Las arcillas son preferentemente arcillas hinchantes, por ejemplo, esto puede ser típicamente una arcilla de tipo bentonita. Las arcillas preferidas son hinchables en agua e incluyen arcillas que son naturalmente hinchables en agua o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo, mediante intercambio iónico para hacerlas hinchables en agua. Las arcillas hinchables en agua adecuadas incluyen, pero sin limitación, arcillas a menudo denominadas hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, attapulgitas y sepiolitas.

55 Como alternativa, el material floculante es una sílice coloidal, seleccionada entre polisilicatos y polialuminosilicatos. Esto incluye microgeles polisilícicos poliparticulados con un área de superficie superior a 1.000 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, microgeles de polialuminosilicato poliparticulados solubles en agua o ácido polisilícico aluminato. Además, el material

floculante puede ser un ácido silícico coloidal.

El material floculante también puede ser un borosilicato coloidal. El borosilicato coloidal se puede preparar poniendo en contacto una solución acuosa diluida de un silicato de metal alcalino con una resina de intercambio catiónico para producir un ácido silícico y después formando un gel mezclando una solución acuosa diluida de un borato de metal alcalino con un hidróxido de metal alcalino para formar una solución acuosa que contenga del 0,01 al 30% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un pH de 7 a 10,5.

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

Como alternativa, el material floculante usado junto con la dispersión polimérica incluye micropartículas poliméricas aniónicas o anfóteras reticuladas.

Un proceso particularmente preferido emplea un sistema de floculación multicomponente que comprende como agente floculante la dispersión polimérica y después como agente refloculante un material floculante aniónico. El material floculante aniónico incluye materiales silíceos tales como sílices microparticuladas, polisilicatos, microperlas poliméricas aniónicas y polímeros aniónicos solubles en agua, que incluyen polímeros solubles en agua tanto lineales como ramificados.

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

Dicho dispersante adicional puede ser idéntico en estructura y/o distribución de peso molecular con el dispersante polimérico que está presente en la dispersión polimérica y en presencia de la cual se realiza la reacción de polimerización in situ en la etapa (C). Preferentemente, sin embargo, dicho dispersante polimérico adicional difiere del dispersante polimérico que está presente en la dispersión polimérica. Las realizaciones preferidas del dispersante polimérico descrito anteriormente en relación con la dispersión polimérica también se aplican a dicho dispersante polimérico adicional que, preferentemente, se emplea adicionalmente en el proceso para la fabricación de papel.

Preferentemente, el dispersante polimérico adicional es catiónico.

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

- del 30 al 100% en peso de haluros de (alq)acrilamidoalquiltrialquil amonio, haluros de (alq)acriloloxialquil trialquil amonio, haluros de alquencil trialquil amonio y/o haluros de dialquencil dialquil amonio; y del 0 al 70% en peso de co-monómeros no iónicos; o
- un copolimerizado de epiclorhidrina y dialquilamina.

La dispersión polimérica de acuerdo con la invención se puede usar como agente floculante en un sistema de floculación dual, en el que la excelente retención y el rendimiento de drenaje, respectivamente, se pueden combinar con una buena formación.

Las dispersiones poliméricas muestran una retención de cenizas significativamente mejorada, que es una medida bien establecida para el rendimiento de retención y drenaje.

En realizaciones particularmente preferidas del método de acuerdo con la invención

- la mezcla de reacción es acuosa; y/o
- la dispersión polimérica que se obtiene es una dispersión polimérica de agua en agua; y/o
- la composición monomérica comprende un monómero no iónico polimerizable por radicales y un monómero catiónico polimerizable por radicales; y/o
- la composición monomérica comprende un monómero no iónico polimerizable por radicales que es acrilamida; y/o
- la composición monomérica comprende al menos el 20% en peso, más preferentemente al menos el 40% en

- peso de un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I); y/o
- la composición monomérica comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales que es ADAME cuat.; y/o
- 5
- la composición monomérica comprende al menos el 20% en peso, más preferentemente al menos el 40% en peso de un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II); y/o
  - el dispersante polimérico es catiónico; y/o
  - el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en peso de más de 220.000 g/mol; y/o
  - el dispersante polimérico es un homopolímero DIMAPA cuat.; y/o
- 10
- el contenido del dispersante polimérico en la etapa (A) está en el intervalo del 10 al 20% en peso basándose en el peso total de la mezcla de reacción; y/o
  - antes de la etapa (C), se añade una sal a la mezcla de reacción; y/o
  - antes de la etapa (C), la mezcla de reacción se calienta a una temperatura por encima de 25°C, más preferentemente por encima de 30°C en la etapa (B); y/o
- 15
- la etapa (C) se realiza secuencialmente añadiendo primero el sistema iniciador redox, en segundo lugar el primer iniciador radicalario auxiliar y en tercer lugar el segundo iniciador radicalario; y/o
  - el agente oxidante se añade antes que el agente reductor; y/o
  - el sistema iniciador redox comprende persulfato y/o bisulfito; y/o
  - el peso molecular promedio en peso del polímero que se obtiene en la etapa (C) se ajusta mediante la cantidad de agente oxidante que se añade en la etapa (C); y/o
- 20
- el primer iniciador radicalario auxiliar es un compuesto azoico, más preferentemente diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano); y/o
  - el segundo iniciador radicalario auxiliar es un peróxido orgánico, más preferentemente hidroperóxido de t-butilo; y/o
- 25
- la relación en peso relativo del sistema iniciador redox, el primer iniciador radicalario auxiliar y el segundo iniciador radicalario auxiliar con respecto al peso del primer iniciador radicalario auxiliar son de acuerdo con la realización  $A^{10}B^{20}C^{23}$  o  $A^{16}B^{16}C^{16}$ ; y/o
  - la cantidad predeterminada total del sistema iniciador redox y/o la cantidad predeterminada total del primer iniciador radicalario auxiliar y/o la cantidad predeterminada total del segundo iniciador radicalario auxiliar se añade en la etapa (C); y/o
- 30
- la etapa (C) se realiza bajo condiciones adiabáticas; y/o
  - el contenido total de polímero, es decir, el contenido del polímero que se obtiene en la etapa (C) y el dispersante polimérico, se encuentra dentro del intervalo del 32 al 36% en peso o del 40 al 45% en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica; y/o
- 35
- la relación en peso relativo del polímero que se obtiene en la etapa (C) respecto al dispersante polimérico está dentro del intervalo de 5:1 a 3:1 o de 2,5:1 a 1:1; y/o
  - el contenido de monómero residual se reduce en la etapa (D); y/o
  - la etapa (D) se realiza después de que se polimerice el 90% en moles de los monómeros polimerizables por radicales que originalmente estaban contenidos en la composición monomérica; y/o
- 40
- el contenido de monómero residual se reduce en la etapa (D) mediante la adición del resto de la cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario; y/o
  - después de la etapa (C), más preferentemente después de la etapa (D), se añade más dispersante polimérico a la mezcla de reacción; y/o
- 45
- después de la etapa (C), más preferentemente después de la etapa (D), se añade más dispersante polimérico a la mezcla de reacción en una cantidad del 10 al 16% en peso con respecto a la cantidad de dispersante polimérico de la etapa (A); y/o

- después de la etapa (C), más preferentemente después de la etapa (D), se añade más dispersante polimérico a la mezcla de reacción, en donde el dispersante polimérico adicional es idéntico al dispersante polimérico de la etapa (A); y/o
- 5 - después de la etapa (C), más preferentemente después de la etapa (D), se añade un ácido a la mezcla de reacción; y/o
- la dispersión polimérica que se obtiene es útil como un floculante en la sedimentación o flotación o filtración de sólidos; y/o como espesante; y/o como control de contaminantes; y/o como adyuvante de resistencia en seco o agente de retención o adyuvante de drenaje en la fabricación de papel.

EJEMPLOS

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

Monómeros:

DIMAPA cuat: cloruro de acrilóil amidopropil trimetilamonio

ADAME cuat: acrilamida cloruro de acrilóil oxietil trimetilamonio

Otros ingredientes:

Trilon C: quelante

VA-044: diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], iniciador radicalario (temperatura de inicio 44°C)

V-50: diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), iniciador radicalario (temperatura de inicio 56°C)

Acticide SPX: biocida

*Dispersante polimérico (homo DIMAPA cuat.)*

- 15 En primer lugar, 616 g de agua, 1345 g de DIMAPA cuat. (60% en peso) y ácido sulfúrico (50% en peso) para ajustar el pH a  $5,0 \pm 0,2$  se pesaron en un recipiente de 3 l. A continuación, la solución de monómero se activó con nitrógeno durante 30 minutos agitando. Posteriormente, la solución acuosa se calentó hasta 60 °C y se añadieron mercaptoetanol y VA-044 a la solución. Después de alcanzar la tmáx, se le dio una parte adicional de iniciador al producto para que se quemara el monómero residual. Ahora el producto se agitó durante 2 horas a 85°C. Después de eso, el producto acuoso final se enfrió a 30°C.

- 20 Los dispersantes se proporcionaron en soluciones acuosas al 40% en peso.

**Tabla 1:** Dispersantes.

Dispersante	Intervalo de viscosidad [mPa·s]	M <sub>w, SEC</sub> [g/mol]
Estándar	350 - 600	150 - 220.000
Alto M <sub>w</sub>	600 - 800	280 - 350.000

Ejemplo 1:

En un proceso discontinuo (tamaño de lote 1.000 kg), acrilamida y ADAME cuat. se polimerizaron en una solución acuosa en presencia de homo DIMAPA cuat. (dispersante polimérico). La fase acuosa se preparó a 60 rpm.

- 25 En primer lugar, se cargaron 184,80 kg de agua blanda, 220,90 kg de bio-acrilamida (43% en peso), 118,80 kg de ADAME cuat (80% en peso), 385,00 kg de dispersante polimérico, 10,00 kg de sulfato de amonio y 0,25 kg de Trilon C en el recipiente de reacción. El valor del pH se ajustó a pH  $4,8 \pm 0,2$  con aproximadamente 0,90 kg de ácido sulfúrico (50%). El recipiente se calentó hasta 30°C y se evacuó cinco veces antes de airearse con nitrógeno. La composición de iniciador se añadió a una presión negativa de 0,5 bares y la velocidad máxima del agitador. El inicio comenzó a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  con la adición de 0,015 kg de persulfato de sodio en 0,30 kg de agua blanda, 0,010 kg de bisulfito de sodio en 0,20 kg de agua blanda, 0,04 kg de V-50 en 0,40 kg de agua blanda y 0,0003 kg de hidroperóxido de t-butilo (70 %) en 0,030 kg de agua blanda. Posteriormente, el recipiente fue aireado nuevamente con nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura máxima, se añadió una solución de 0,40 kg V-50 en 4,00 kg de agua blanda para reducir el contenido de monómero. Tras una hora después del tiempo de reacción, el producto se
- 30



enfrió a una temperatura inferior a 40°C. A continuación, se añadieron 8,30 kg de ácido cítrico, 50,00 kg de dispersante polimérico y 0,85 kg de Acticide SPX y el producto se enfrió a una temperatura inferior a 30°C.

Ejemplo 2:

5 *Preparación de dispersiones acuosas (polímero activo: acrilamida/copolímero ADAME cuat. con 50% en peso de cationicidad)*

Las dispersiones acuosas se prepararon en analogía con el ejemplo 1. La iniciación comenzó a 35°C con las composiciones de iniciador de la tabla 2.

**Tabla 2:** secuencia de adición de las composiciones de iniciador I-1 y C-1.

Composición de iniciador		
Compuesto	I-1 (de la invención)	C-1 (comparativo)
	kg/100 kg	kg/100 kg
persulfato de sodio en	0,002	0,004
agua blanda	0,030	0,040
bisulfito de sodio en	0,001	0,004
agua blanda	0,020	0,040
V-50 en	0,004	-
agua blanda	0,040	-
Hidroperóxido de T-butilo (70% en peso) en	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
agua blanda	0,003	0,010

10

**Tabla 3:** Preparación de dispersiones poliméricas con C-1 e I-1, respectivamente.

Dispersión polimérica	Iniciador	dispersante (M <sub>w</sub> [g/mol])	activos (discreto:dispersante) [% en peso]	Par de torsión [N/cm]	Viscosidad del producto [mPa·s]	Viscosidad de salmuera [mPa·s]
<b>PC-1</b> (comparativo)	<b>C-1</b> redox con dosificación de t-BHP	standard (200.000)	19 : 14	15	8.400	250
<b>PI-1</b> (de la invención)	<b>I-1</b> 37.5/37.5/100/0.75 (redox/azo)	alto M <sub>w</sub> (320.000)	19 : 14	20	14.000	910

Ambos productos mostraron una buena estabilidad.

La figura 1 muestra las viscosidades de salmuera (mostradas como barras) y las viscosidades del producto (mostradas como □) de la dispersión polimérica PI-1 de la invención y la dispersión polimérica comparativa PC-1.

15 La figura 2 muestra el comportamiento de reducción de la dispersión polimérica PI-1 de la invención y las dispersiones poliméricas comparativas PC-1a y PC-1b. Tanto la PC-1a como la PC-1b son lotes de producción de PC-1 que tienen viscosidades diferentes pero que aún están dentro del intervalo de especificación de PC-1. PI-1 tiene una viscosidad de solución más alta (viscosidad de salmuera = 990 mPa · s) debido al mayor peso molecular del polímero de retención.

20 Ejemplo 3:

*Preparación de dispersiones acuosas (polímero activo: acrilamida/copolímero ADAME cuat. con un 20% en peso de cationicidad)*

Las dispersiones acuosas se prepararon en analogía con el ejemplo 1. La iniciación comenzó a 35°C con las composiciones de iniciador de la tabla 4.

**Tabla 4:** secuencia de adición de las composiciones de iniciador I-2 y C-1.

Composición de iniciador		
Compuesto	I-1 (de la invención)	C-1 (comparativo)
	kg/100 kg	kg/100 kg
persulfato de sodio en	0,005	0,004
agua blanda	0,100	0,040
bisulfito de sodio en	0,004	0,004
agua blanda	0,080	0,040
V-50 en	0,015	-
agua blanda	0,150	-
Hidroperóxido de T-butilo (70% en peso) en	0,0001	6·10 <sup>-4</sup>
agua blanda	0,100	0,010

5

**Tabla 5:** Preparación de dispersiones poliméricas con C-1 e I-2, respectivamente.

Dispersión polimérica	Iniciador	dispersante (M <sub>w</sub> [g/mol])	activos (discreto:dispersante) [% en peso]	Par de torsión [N/cm]	Viscosidad [mPa·s]			% sedimento (centrífuga)
					producto	salmuera	solución	
<b>PC-2</b> (comparativo)	<b>C-1</b>	Estándar (200,000)	17,8 : 12,6	15	<9.000	250	700	>30
<b>PI-2</b> (de la invención)	<b>I-2</b>	alto M <sub>w</sub> (260,000)	19 : 8	34	13.000	730	1.100	21

Ambos productos mostraron una buena estabilidad.

La figura 3 muestra las viscosidades de salmuera de la dispersión polimérica PI-2 de la invención y la dispersión polimérica comparativa PC-2.

10 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 4:

*Retención*

Método:

15 Tipo de materia prima: materia prima rota revestido con TMP, diluida al 3,8% con agua de vertido de molino hasta un 0,8% de consistencia de trabajo.

Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFS 03 de BTG Mütek GmbH.

20 Se mezclaron 1000 ml de una materia prima al 0,8% a 800 rpm durante 5 segundos, después 10 segundos a 1000 rpm, adición del polímero, 10 segundos adicionales a 800 rpm y 5 segundos a 600 rpm para la desaireación de la materia prima. Se recogieron aprox. 200 ml de la solución. Los resultados se muestran en la figura 4 que muestra el impacto positivo sobre la retención a 500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-2 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-2 y el blanco.

Ejemplo 5:

*Retención de cenizas*

Método:

5 Tipo de materia prima: materia prima rota revestida con TMP, diluida al 3,8% con agua de vertido de molino hasta un 0,8% de consistencia.

Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFS 03 de BTG Mütek GmbH.

10 Se mezclaron 1000 ml de una materia prima al 0,8% a 800 rpm durante 5 segundos, después 10 segundos a 1000 rpm, adición del polímero, 10 segundos adicionales a 800 rpm y 5 segundos a 600 rpm para la desaireación de la materia prima. Posteriormente, la retención de cenizas se determina calcinando el papel de filtro de retención a 550°C. La figura 5 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 550°C y 500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-2 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-2 y el blanco.

Ejemplo 6:

*Drenaje*

15 Método:

Tipo de materia prima: materia prima rota revestida con TMP, diluida al 3,8% con agua de vertido de molino al 0,8% de consistencia

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

20 Se mezclaron 1000 ml de una materia prima al 0,8% a 700 rpm durante 5 segundos, después 10 segundos a 800 rpm, adición del polímero, 10 segundos adicionales a 600 rpm y 5 segundos a 500 rpm para la desaireación del suministro. Después de 60 segundos, el drenaje se registra gravimétricamente por el volumen de agua de vertido en función del tiempo. La figura 6 muestra el mejor rendimiento de deshidratación de la dispersión polimérica PI-2 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-2 y el blanco.

Ejemplo 7:

25 *Drenaje*

Método:

Prueba de deshidratación de lodos bajo cizallamiento: lodos digeridos con un 3,3% en peso de sólido seco

30 Se administran 500 ± 10 ml de lodo digerido (condicionado por agitación) en el recipiente y se añade la cantidad correspondiente de una solución del producto basada en un sólido activo al 0,1% en peso (se cizalla con un Ultra Turrax T 25 N, 24000 rpm durante 60 ± 0,5 s). El lodo con el producto (mezclado a 1000 ± 20 rpm durante 10 ± 0,5 s) se introduce en el tamiz de deshidratación (200 µm) y se determina el tiempo de filtración para 200 ml de filtrado. Posteriormente, la claridad del filtrado se determina a través de un prisma triangular de claridad. La figura 7 muestra el mejor rendimiento de deshidratación de la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1.

35 Ejemplo 8:

*Retención, drenaje y retención de cenizas*

Método:

Tipo de materia prima: papel prensa destintado (DIP), diluido al 13,2% con agua de vertido de molino hasta el 0,95% de consistencia de trabajo.

40 Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFS 03 de BTG Mütek GmbH.

45 Se mezclaron 1000 ml de una materia prima al 0,95% a 800 rpm durante 10 segundos, adición del polímero (1500 ppm), después 10 segundos a 1000 rpm, 5 segundos adicionales a 600 rpm para la desaireación de la materia prima. Se recogieron aprox. 200 ml de la solución. Los resultados se muestran en las figuras 8 a 10 que muestran que la dispersión polimérica PI-1 de la invención excede significativamente el rendimiento de la dispersión polimérica comparativa PC-1, especialmente en la retención y la retención de cenizas en aproximadamente el 10%.

**Tabla 6:** ensayo de aplicación de PI-1 y PC-1 con papel de prensa destintado (DIP).

Dispersión polimérica	activos ( $hM_w:IM_w$ ) [% en peso]	viscosidad de salmuera [mPa·s]	sedimento [%]	estabilidad a 40°C
<b>PC-1</b> (comparativo)	19:14,4	250	25	+
<b>PI-1</b> (de la invención)	19:14,4	990	19	+

La figura 8 muestra el impacto positivo sobre la retención a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

- 5 La figura 9 muestra el impacto positivo sobre el drenaje a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

La figura 10 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

#### Ejemplo 9:

- 10 *Retención y drenaje*

Método:

Tipo de materia prima: cartón (papel 100% reciclado), diluido al 4,5% con agua de vertido de molino hasta una consistencia de trabajo del 0,94%.

Aditivo: Perform PC435 (polvo)

- 15 Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFS 03 de BTG Mütek GmbH.

(a) sistema único

Se mezclaron 1000 ml de una materia prima al 0,94% a 800 rpm durante 10 segundos, adición del polímero (1500 ppm), después 10 segundos a 1000 rpm, 5 segundos adicionales a 600 rpm para la desaireación de la materia prima.

- 20 (b) sistema combinado con polvo

Se mezclaron 1000 ml de una materia prima al 0,94% a 800 rpm durante 5 segundos, adición del polímero en polvo (400 ppm) y 10 segundos a 1000 rpm, adición del polímero de dispersión (1000 ppm), después 10 segundos a 800 rpm, 5 segundos adicionales a 600 rpm para la desaireación de la materia prima. Se recogieron aprox. 200 ml de la solución. Los resultados se muestran en las figuras 11 y 12 que muestran que la dispersión polimérica PI-1 de la invención, en particular en combinación con el aditivo, excede el rendimiento de la dispersión polimérica comparativa PC-1 en retención y drenaje.

- 25 La figura 11 muestra el impacto positivo sobre la retención para la dispersión polimérica PI-1 de la invención y la combinación de PI-1 y aditivo en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

- 30 La figura 12 muestra el impacto positivo sobre el drenaje para la dispersión polimérica PI-1 de la invención y la combinación de PI-1 y aditivo en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

#### Ejemplo 10:

*Retención, drenaje y retención de cenizas*

Método:

- 35 Tipo de materia prima: pasta con TMP para papeles LWC, diluida al 3,3% con agua de vertido de molino hasta el 0,92% de consistencia de trabajo.

Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFS 03 de BTG Mütek GmbH.

- 40 Se mezclaron 1000 ml de una materia prima al 0,92% a 800 rpm durante 10 segundos, adición del polímero (1500 ppm), después 10 segundos a 1000 rpm, 5 segundos adicionales a 600 rpm para la desaireación de la materia prima. Se recogieron aprox. 200 ml de la solución. Los resultados se muestran en las figuras 13 a 15 que muestran que la dispersión polimérica PI-1 de la invención excede el rendimiento de la dispersión polimérica comparativa PC-1

en aproximadamente un 10%.

La figura 13 muestra el impacto positivo sobre la retención a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

5 La figura 14 muestra el impacto positivo sobre el drenaje a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

La figura 15 muestra el impacto positivo sobre la retención de cenizas a 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1 y el blanco.

Ejemplo 11:

*Retención de cenizas*

10 Método:

Tipo de materia prima: pasta con TMP para papeles LWC, diluida al 3,68% con agua de vertido de molino hasta el 0,79% de consistencia de trabajo.

Los ensayos de laboratorio se realizaron utilizando un DFS 03 de BTG Mütek GmbH.

15 1000 ml de una materia prima al 0,79% se mezclaron a 800 rpm durante 5 segundos, y después 1000 rpm durante 10 segundos, adición del polímero (1000/1500 ppm), después de 10 segundos a 800 rpm, 5 segundos adicionales a 600 rpm para la aireación de la materia prima. Se recogieron aprox. 200 ml de la solución. Los resultados se muestran en la figura 16 que muestra que la dispersión polimérica PI-1 de la invención con bajos activos y alto contenido de sal excede el rendimiento de la dispersión polimérica comparativa PC-1 con activos bajos correspondientes.

20 La figura 16 muestra el impacto positivo en la retención de cenizas a 1000 y 1500 ppm de polímero para la dispersión polimérica PI-1 de la invención con activos bajos y altos en sal en comparación con la dispersión polimérica comparativa PC-1, PC-1 con bajos activos correspondientes y el blanco.

25

## REIVINDICACIONES

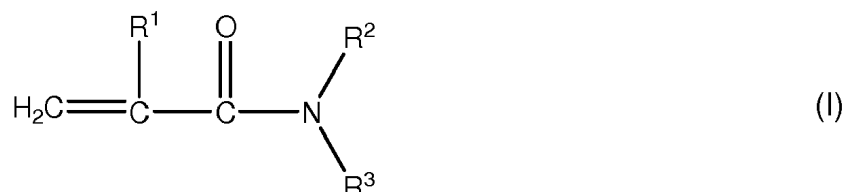
1. Un método para fabricar una dispersión polimérica que comprende las etapas de
- (A) preparar una mezcla de reacción que comprende
- 5 (i) un dispersante polimérico; y
- (ii) una composición monomérica que comprende monómeros polimerizables por radicales;
- (B) opcionalmente, calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a la temperatura ambiente;
- (C) polimerizar los monómeros polimerizables por radicales añadiéndolos a la mezcla de reacción de forma secuencial o simultánea
- 10 (iii) una cantidad predeterminada de un sistema iniciador redox que comprende un agente oxidante y un agente reductor;
- (iv) una cantidad predeterminada de un primer iniciador radicalario; y
- (v) una cantidad predeterminada de un segundo iniciador radicalario;
- en el que el segundo iniciador radicalario no es idéntico al agente oxidante que está comprendido en el sistema iniciador redox, ni al primer iniciador radicalario;
- 15 con la condición de que al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario, y al menos una parte de dicha cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario se añada a la mezcla de reacción antes de que polimerice el 90% en moles de los monómeros polimerizables por radicales, que originalmente estaban contenidos en la composición monomérica; y
- 20 (D) opcionalmente, reducir el contenido de monómero residual añadiendo a la mezcla de reacción
- el resto de dicha cantidad predeterminada del sistema iniciador redox, el resto de dicha cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario, y/o el resto de dicha cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario; y/o
- 25 - un tercer iniciador radicalario.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (C) comprende las subetapas de
- (C<sub>1</sub>) añadir la al menos una parte de la cantidad predeterminada del sistema iniciador redox a la mezcla de reacción;
- 30 (C<sub>2</sub>) añadir la al menos una parte de la cantidad predeterminada del primer iniciador radicalario a la mezcla de reacción; y
- (C<sub>3</sub>) añadir la al menos una parte de la cantidad predeterminada del segundo iniciador radicalario a la mezcla de reacción;
- en el que la subetapa (C<sub>2</sub>) se realiza después de la subetapa (C<sub>1</sub>), y en el que la subetapa (C<sub>3</sub>) se realiza después de la subetapa (C<sub>2</sub>).
- 35 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en la subetapa (C<sub>1</sub>) el agente oxidante se añade antes que el agente reductor.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de agente reductor se ajusta para controlar el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del polímero que se obtiene en la etapa (C).
- 40 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción es

acuosa.

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (C) continúa en condiciones adiabáticas.

5

7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición monomérica comprende un monómero no iónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (I)

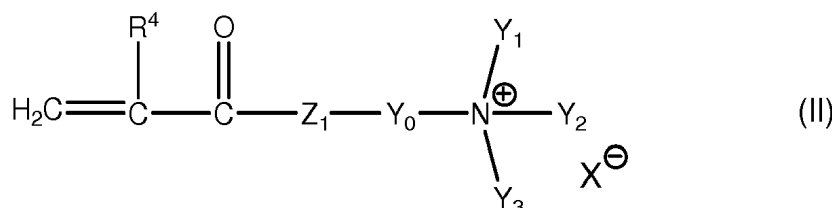


en la que

10 R<sup>1</sup> significa -H o -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan, independientemente entre sí, -H, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición monomérica comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales de acuerdo con la fórmula general (II)



15

en la que

R<sup>4</sup> significa -H o -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

Z<sub>1</sub> significa -O- o -NR<sup>5</sup>, con R<sup>5</sup> siendo -H o -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

Y<sub>0</sub> significa alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxil;

20 Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, independientemente entre sí, significan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

X<sup>-</sup> significa halógeno, pseudo-halógeno, acetato o SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub><sup>-</sup>.

9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> determinado por SEC de al menos 230.000 g/mol.

25

10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispersante polimérico es un polímero catiónico derivado de una composición monomérica que comprende un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilato, haluros de trimetilamonioalquil(met)acrilamida y haluros de dialildialquilamonio.

30

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso molecular promedio en peso y/o la composición química del dispersante polimérico difiere del peso molecular promedio en peso y/o la composición química del polímero que se obtiene en la etapa (C).

12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes y/o después de la etapa (C), se añade una sal soluble en agua en cantidades del 0,1 al 5,0% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción.

5

13. Una dispersión polimérica que comprende

(i) un dispersante polimérico y

(ii) un polímero derivado de una composición monomérica que comprende monómeros polimerizables por radicales,

10 dispersión polimérica que se puede obtener mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

14. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 13, que contiene del 0,5 al 5,0% en peso de ácido y/o del 0,5 al 5,0% en peso de sal, con un contenido total de ácido y sal de hasta un máximo del 5,0% en peso, basándose en el peso total de la dispersión polimérica.

15

15. Uso de la dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 13 o 14

- como floculante en la sedimentación, flotación o filtración de sólidos;

- como espesante;

20

- como control de contaminantes;

- como adyuvante de resistencia en seco, agente de retención o adyuvante de drenaje en la fabricación de papel.



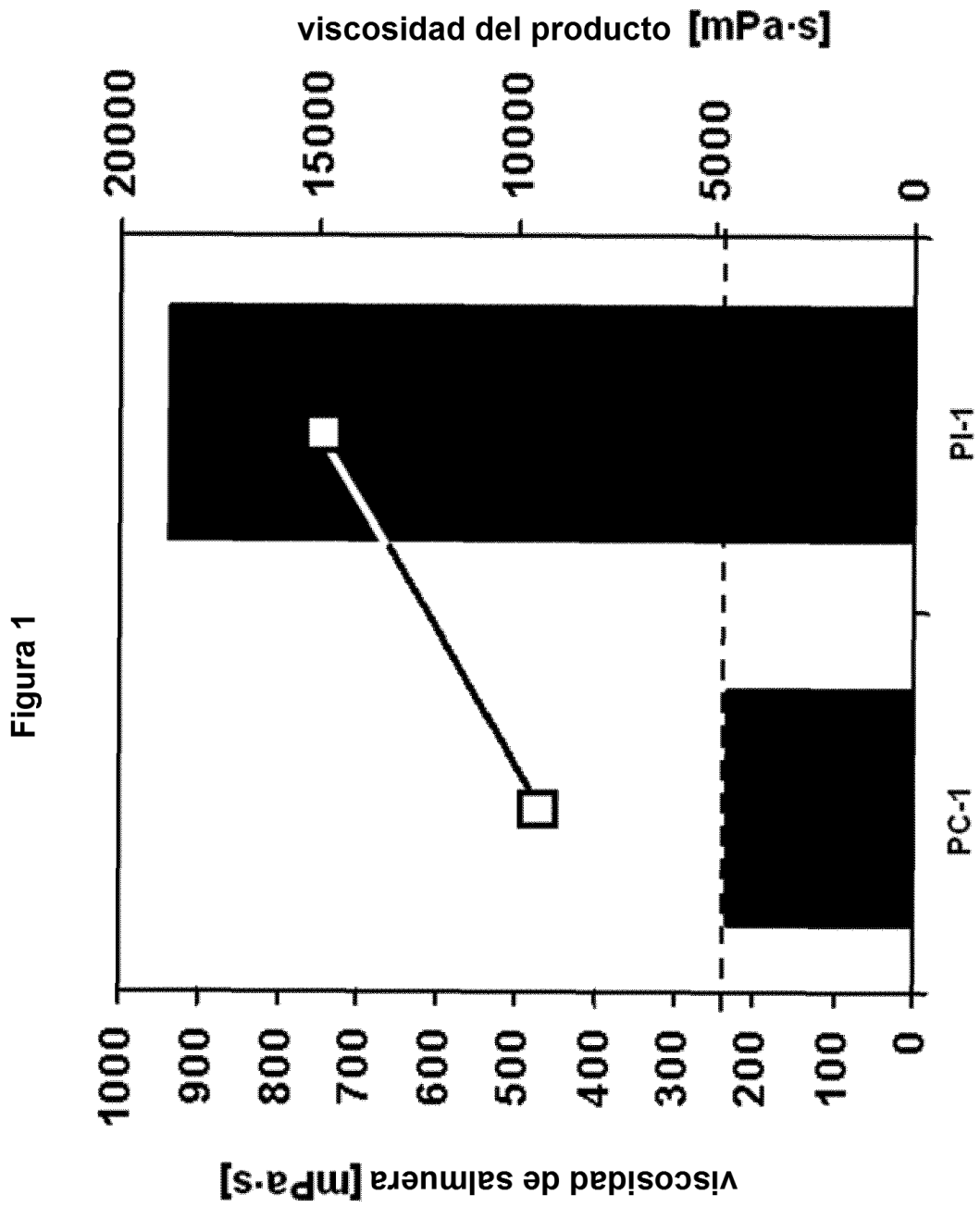


Figura 2

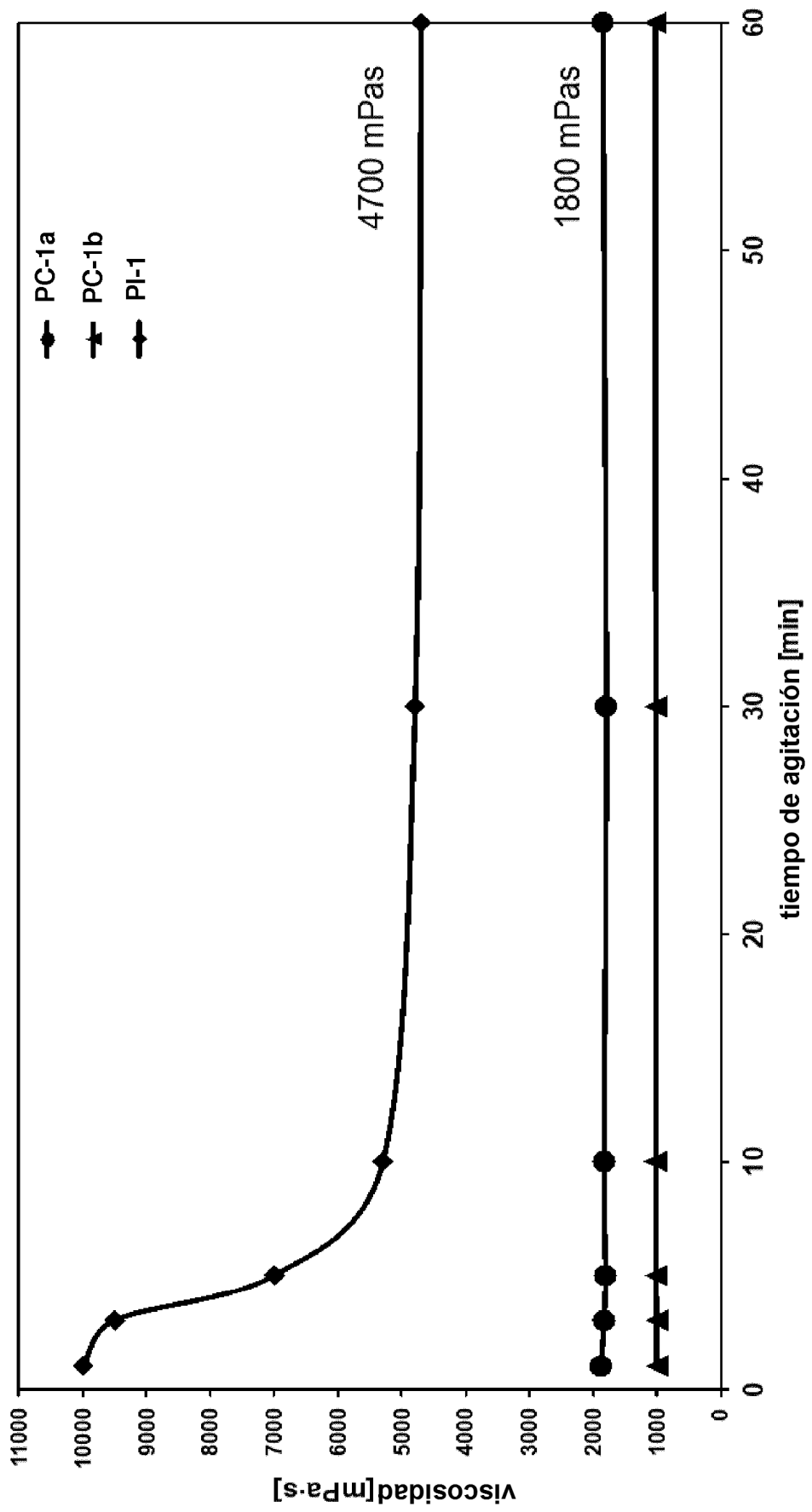
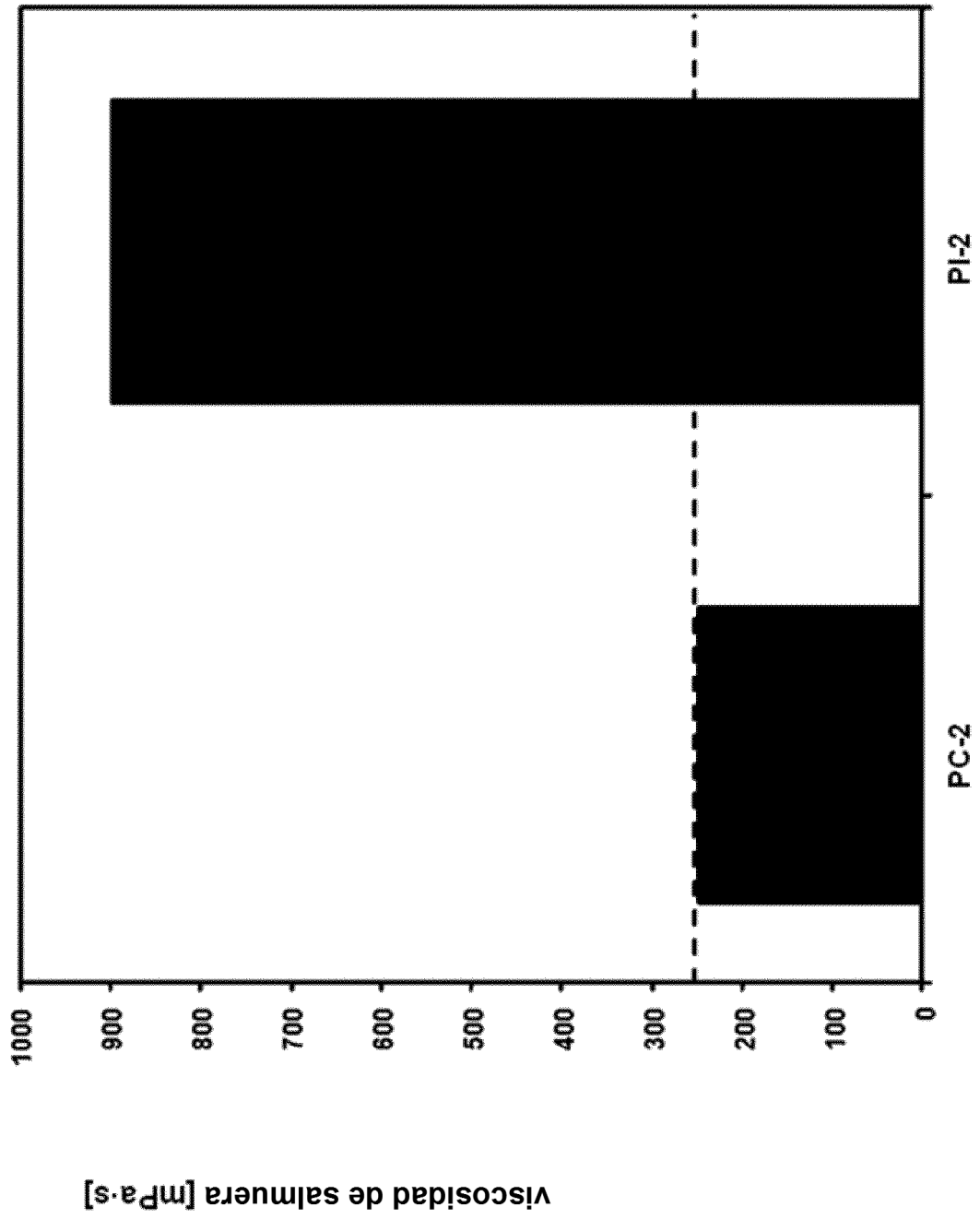


Figura 3



**Figura 4**

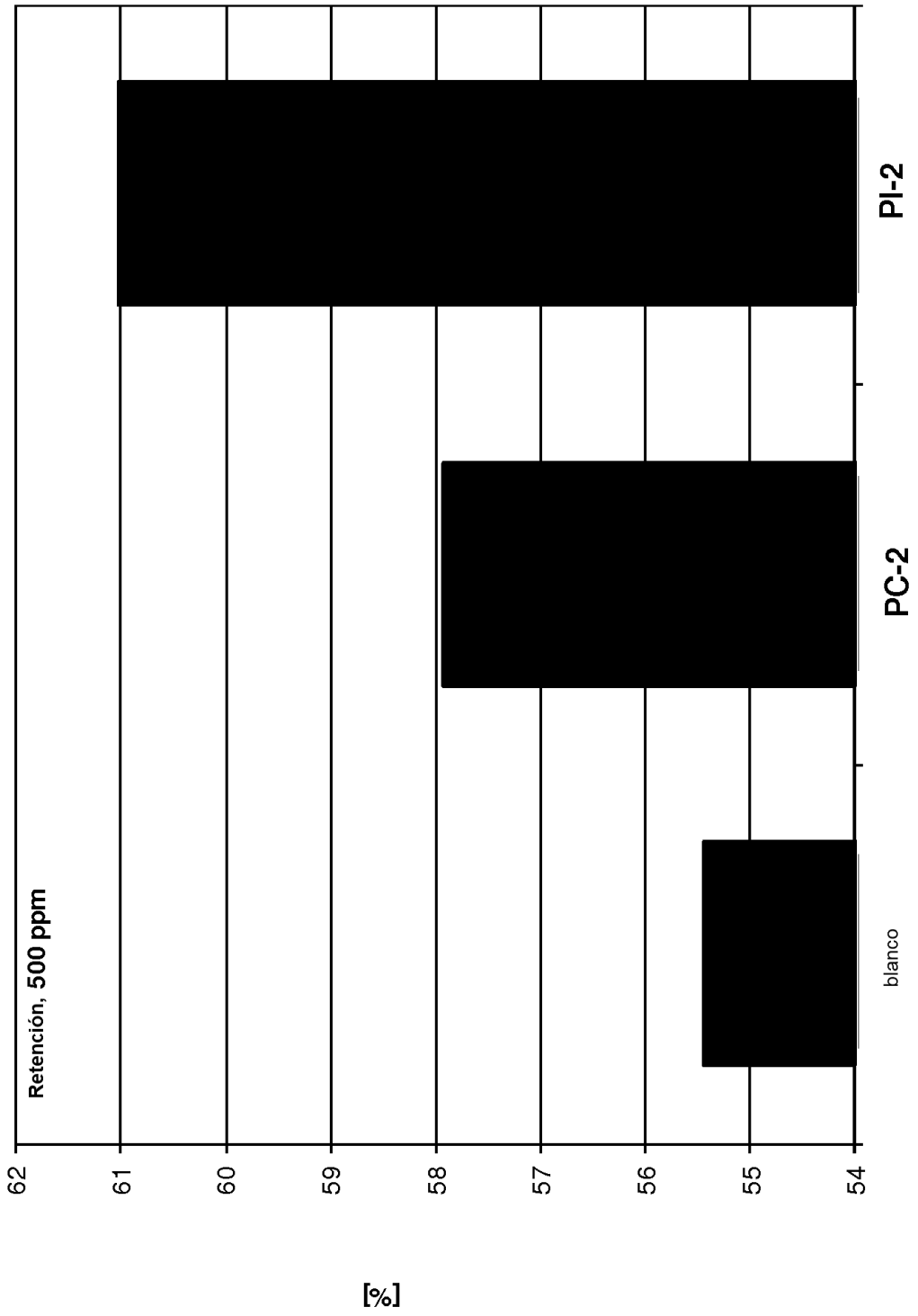


Figura 5

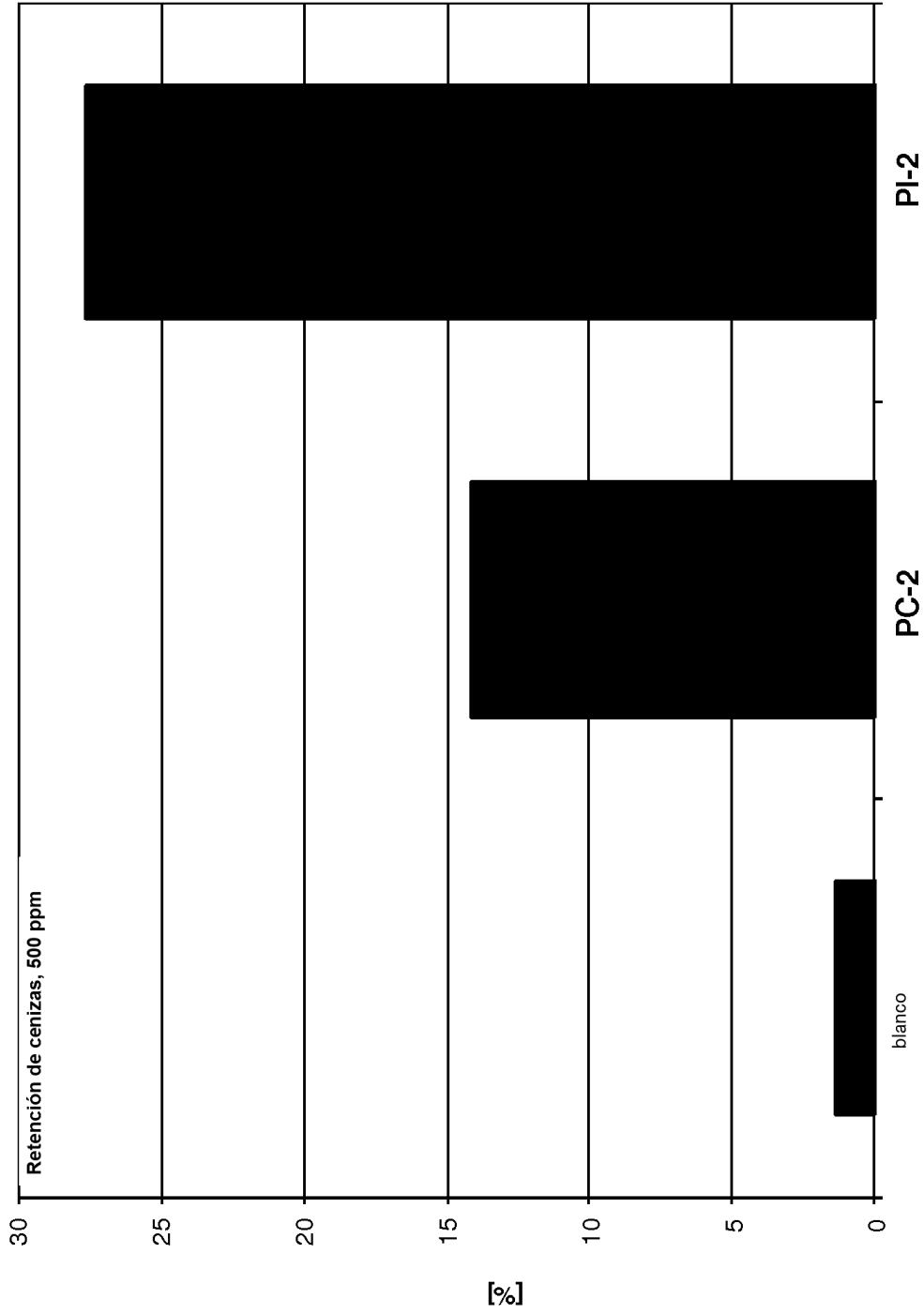


Figura 6

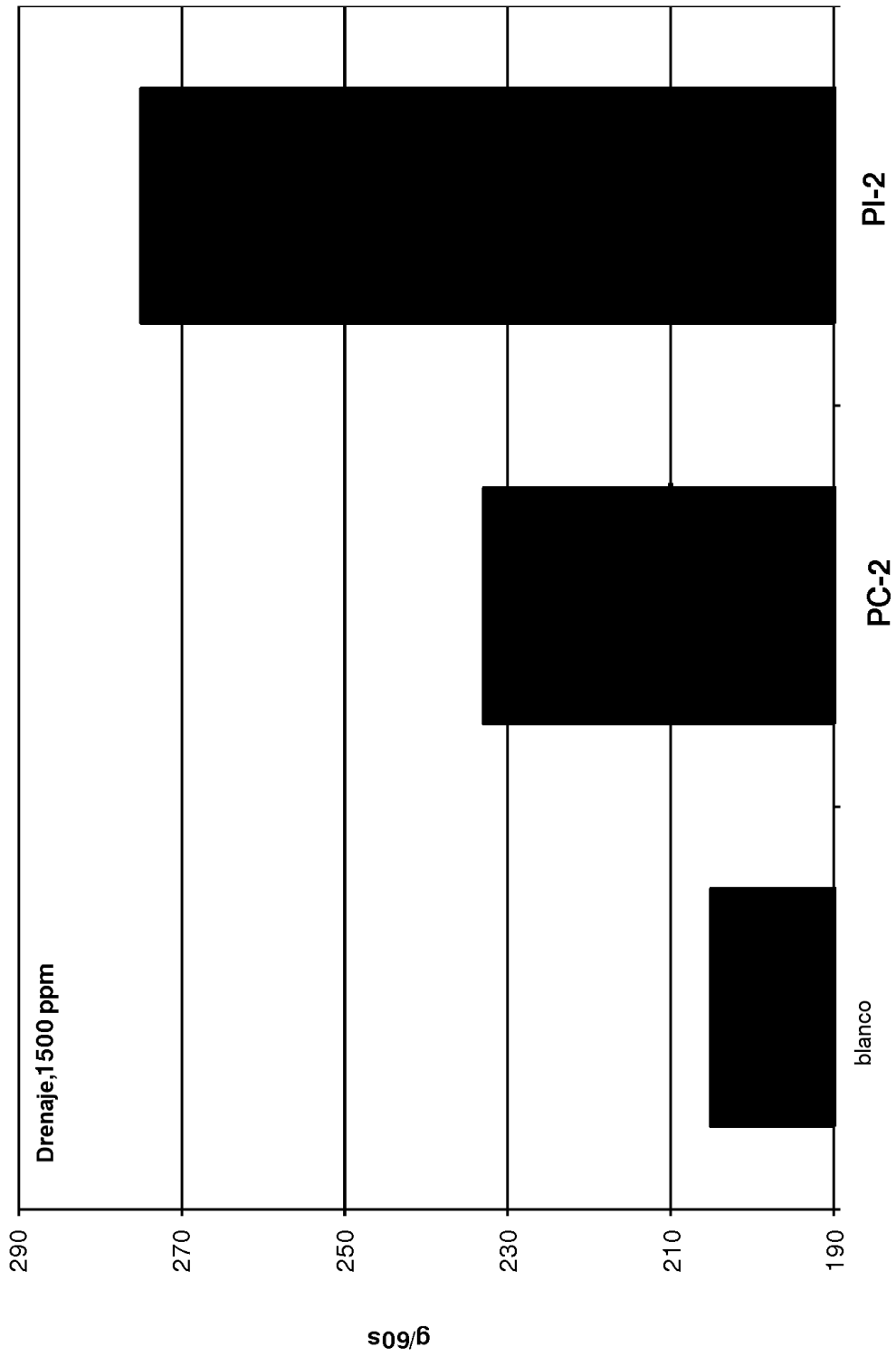


Figura 7

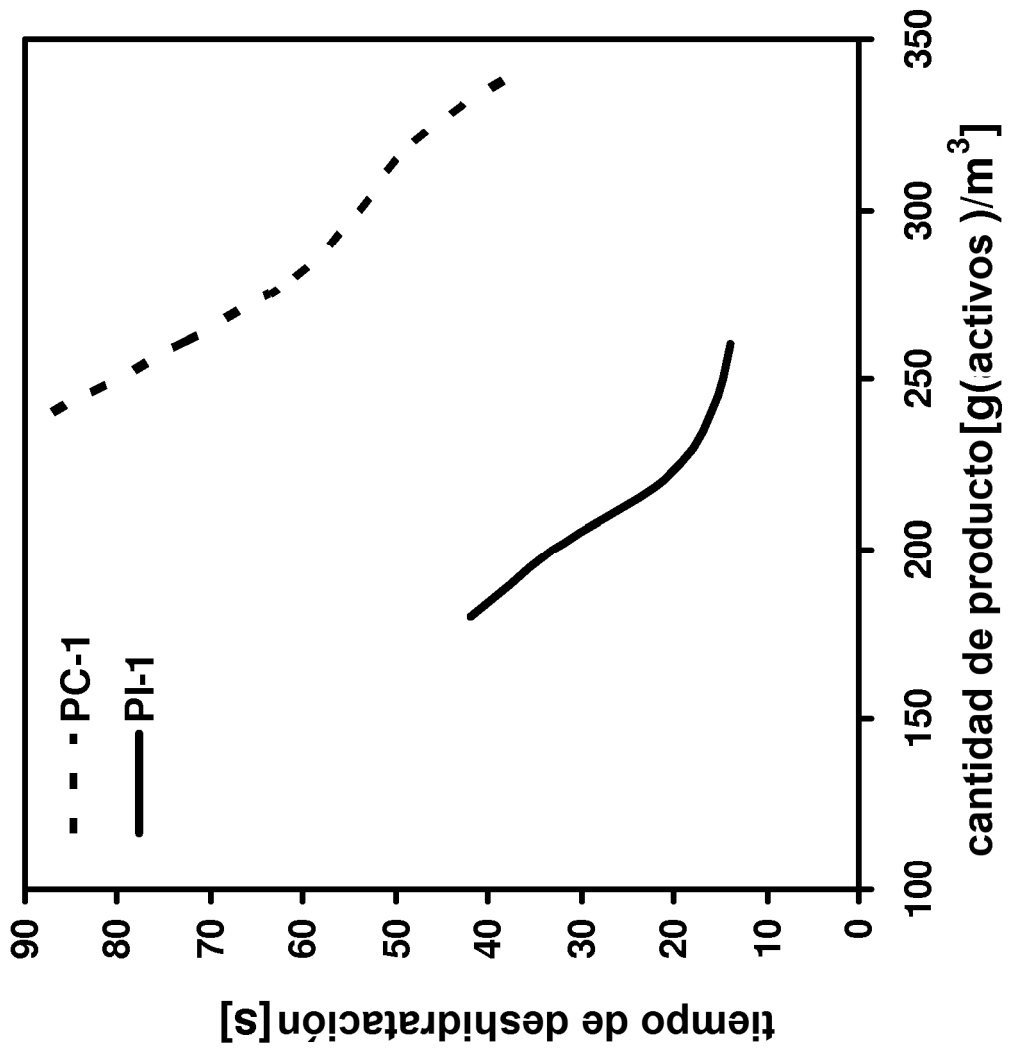


Figura 8

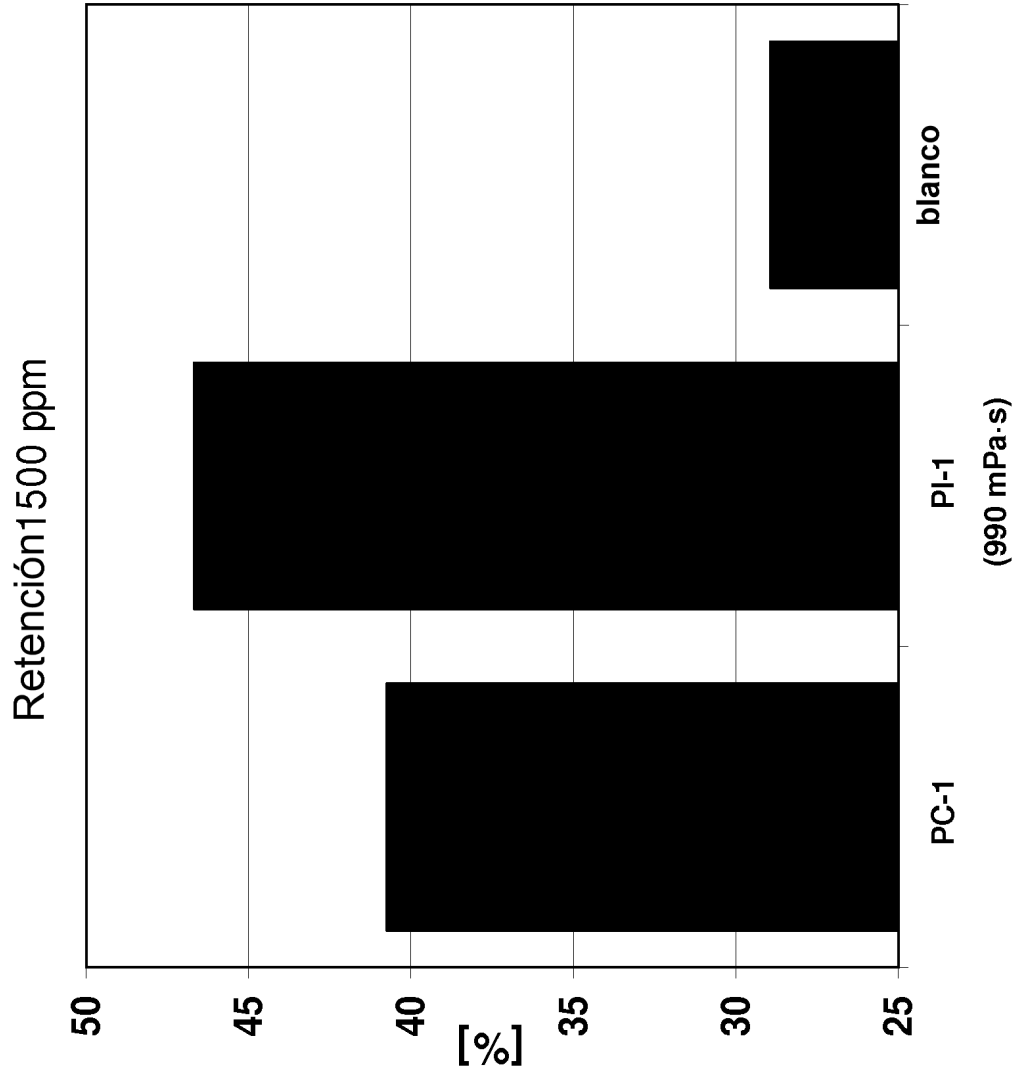




Figura 9

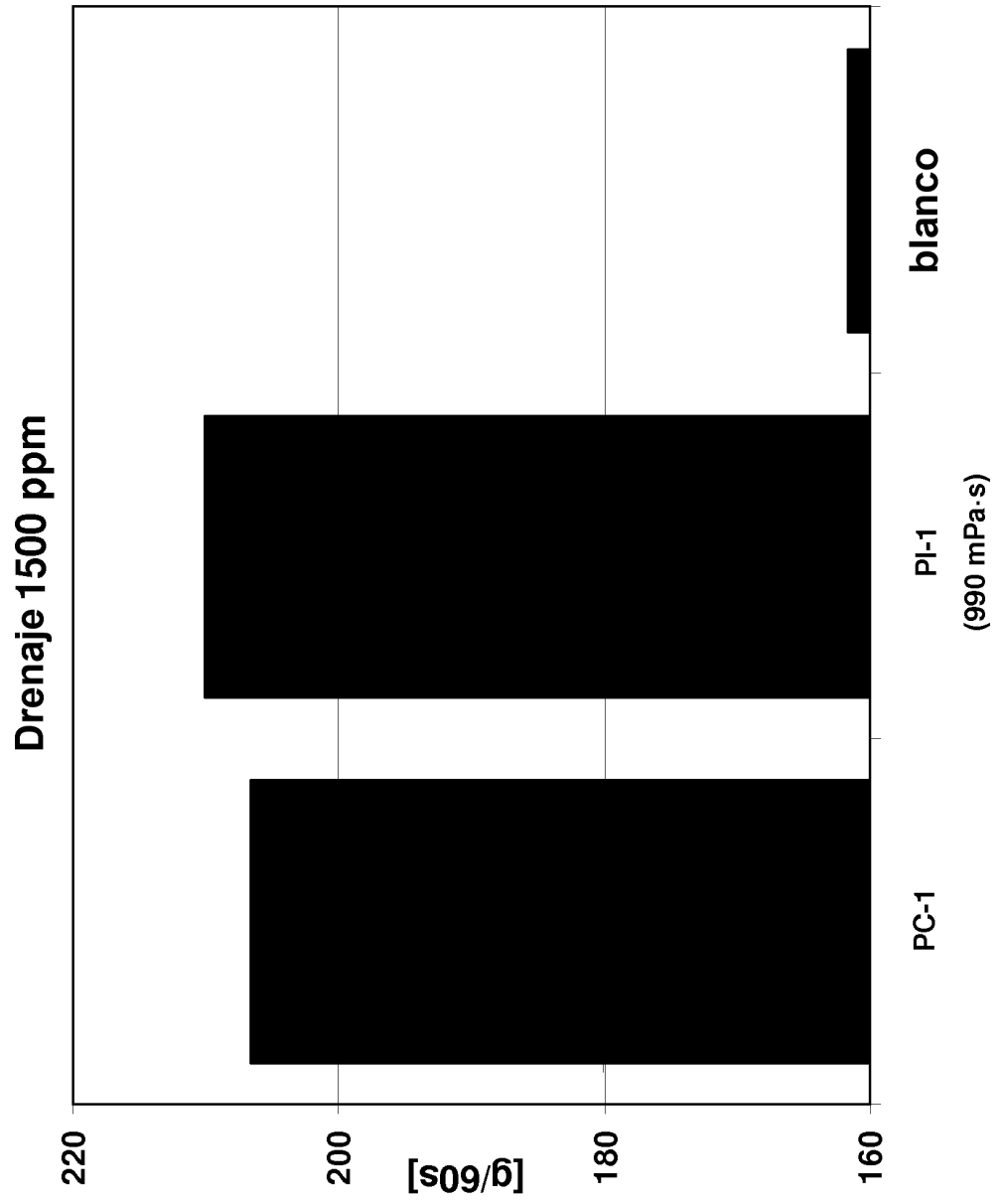


Figura 10

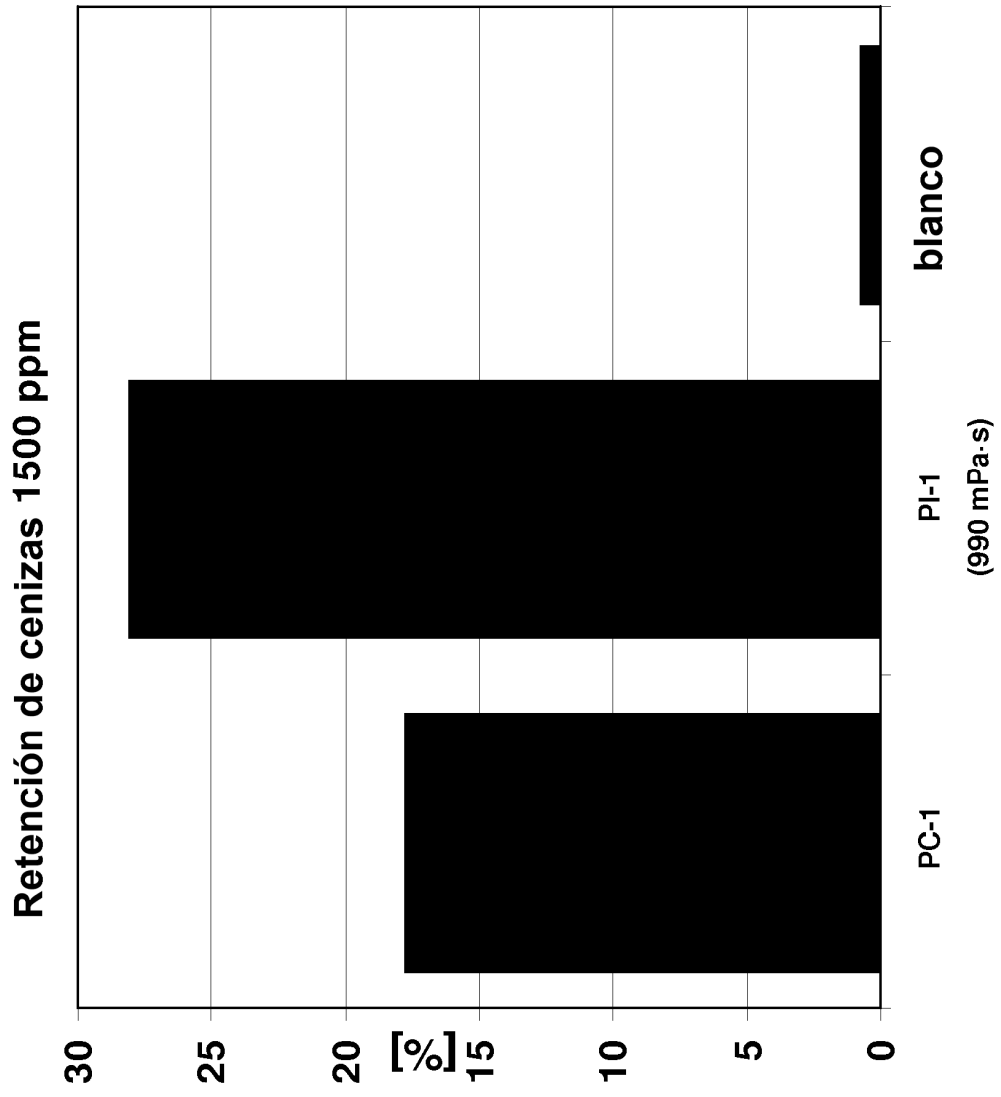


Figura 11

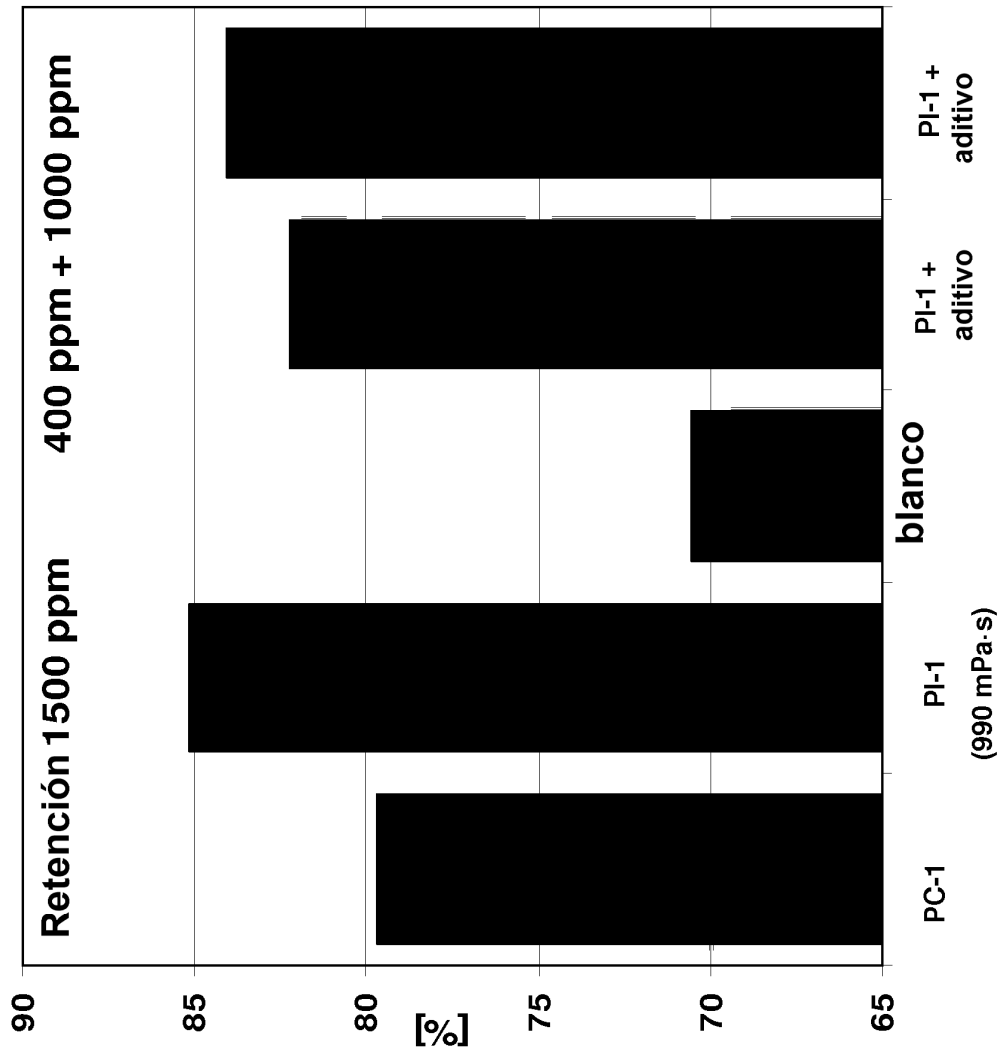


Figura 12

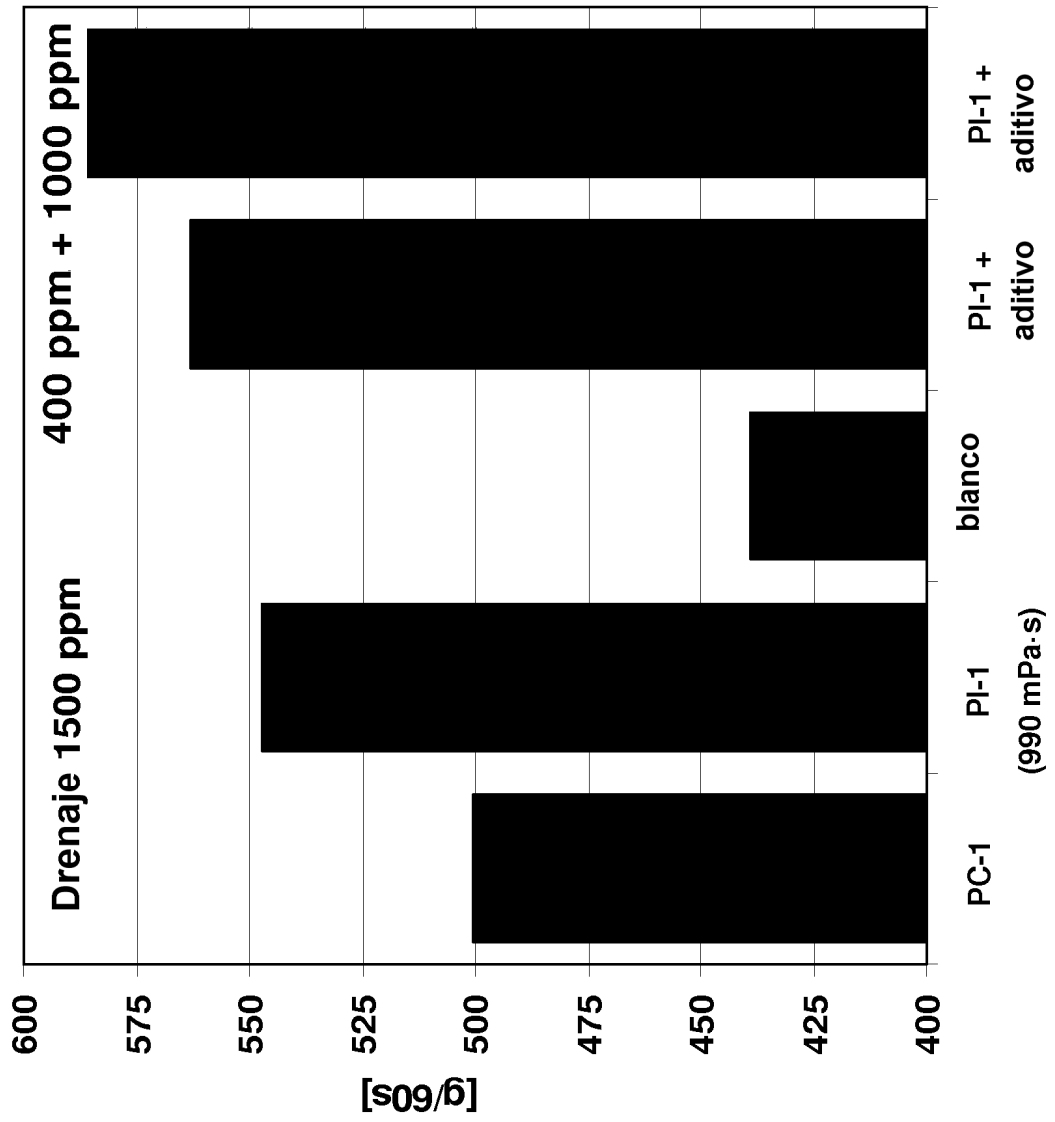


Figura 13

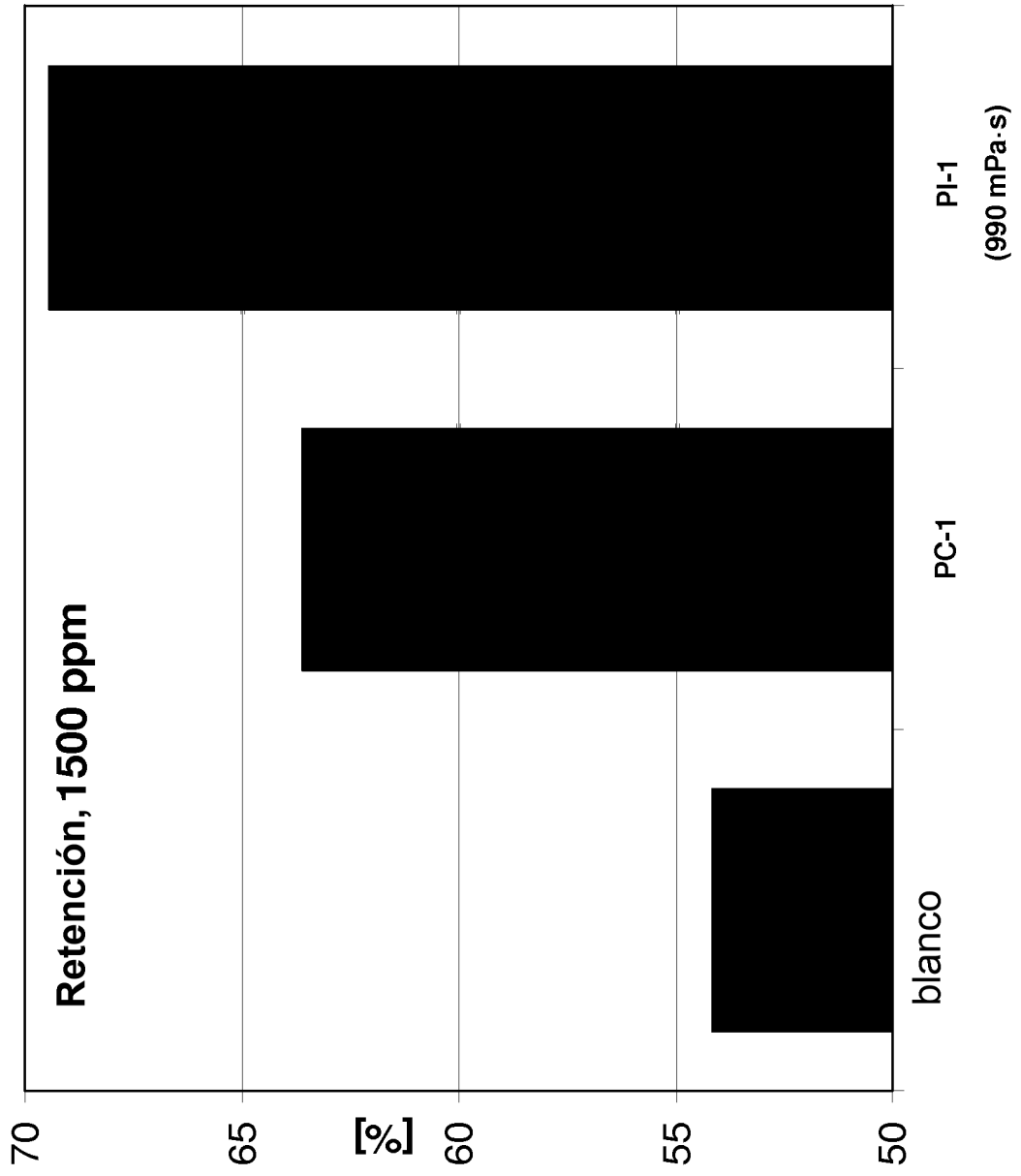


Figura 14

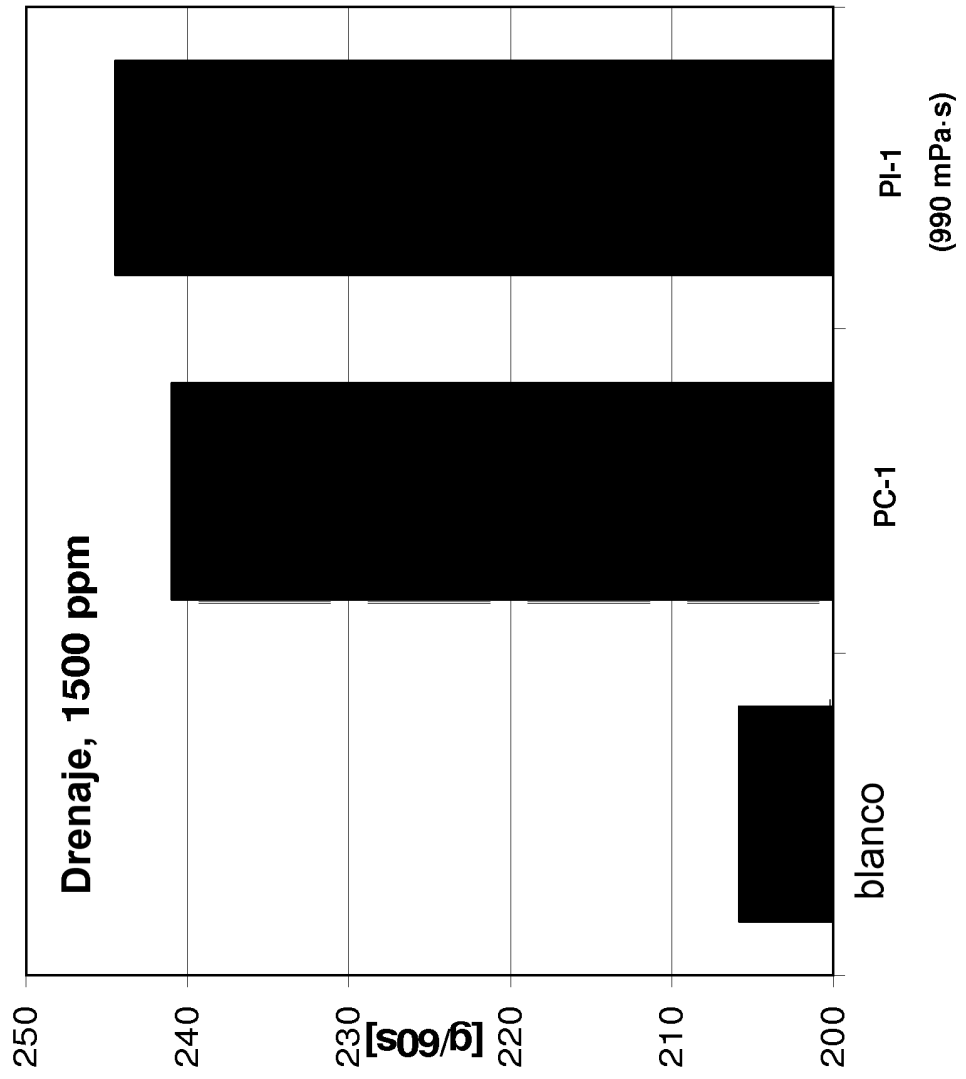


Figura 15

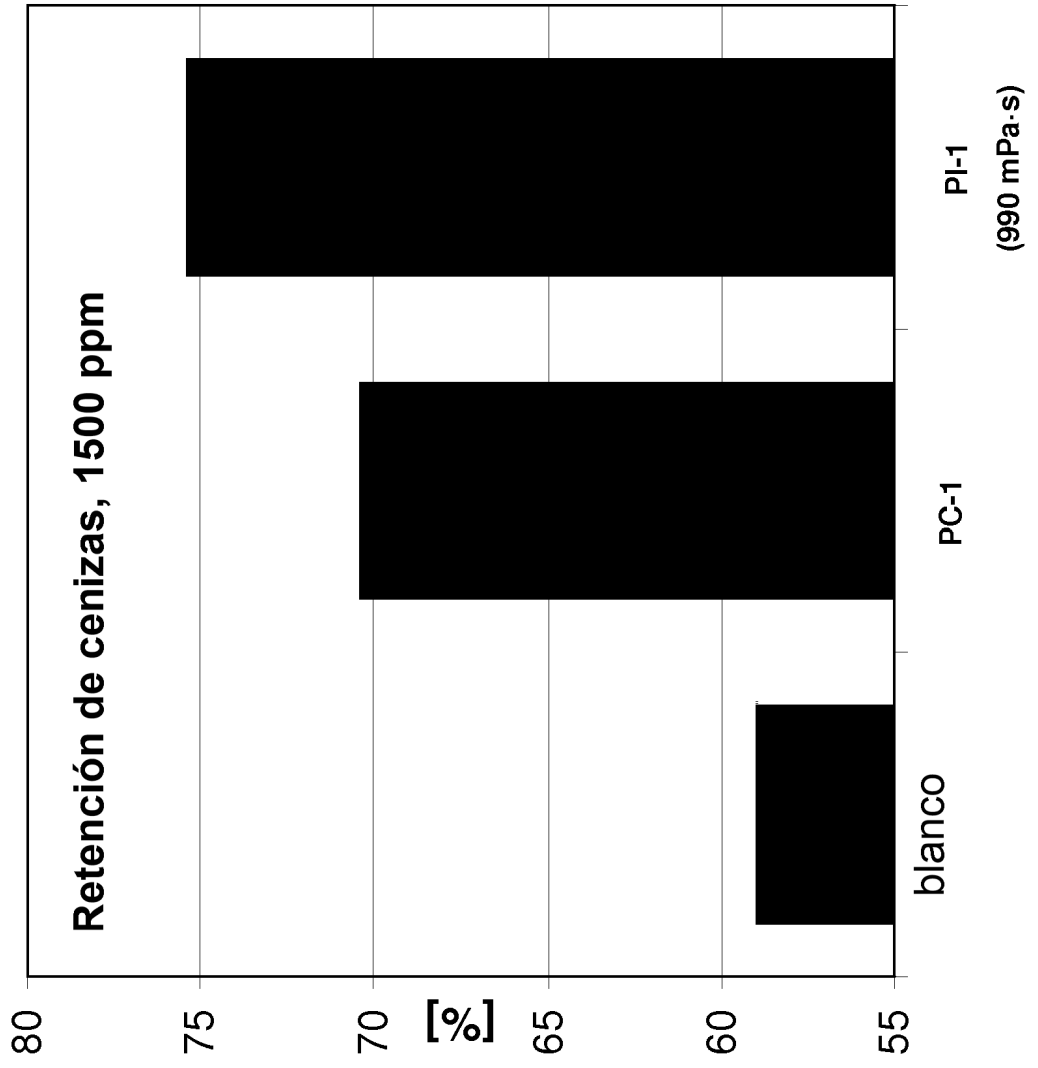


Figura 16

