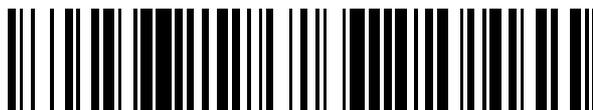


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 765**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/22** (2006.01)

**C08L 39/04** (2006.01)

**C08L 39/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2017 PCT/EP2017/050830**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17129435**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2017 E 17702017 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3408302**

54 Título: **Polímero catiónico con una distribución de peso molecular al menos bimodal**

30 Prioridad:

**25.01.2016 EP 16152583**

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

**03.07.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Str. 38  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LEYRER, RHEINHOLD, J.;  
FONSECA, GLEDISON;  
FLORES-FIGUEROA, AARON;  
BOYKO, VOLODYMYR;  
DYKSTRA, ROBERT, RICHARD y  
SIVIK, MARK, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 2 770 765 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Polímero catiónico con una distribución de peso molecular al menos bimodal

La presente invención se refiere a un polímero catiónico que puede obtenerse por polimerización de al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos un monómero no iónico (componente monomérico a)), al menos un reticulador (componente monomérico b)), y opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena (componente monomérico c)). El polímero catiónico tiene una distribución de peso molecular al menos bimodal con al menos un primer pico (P1) y al menos un segundo pico (P2), en el que el primer pico tiene un coeficiente de sedimentación promedio bastante bajo de  $\leq 10$  Sved ( $10^{-12}$  s) y el segundo pico tiene un coeficiente de sedimentación promedio bastante alto de  $\geq 10.000$  Sved ( $10^{-9}$  s). Los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico son  $\geq 25$  % en peso con respecto a la cantidad total de polímero catiónico. El monómero catiónico de acuerdo con el componente monomérico a) en el polímero catiónico se selecciona de un compuesto de la fórmula (II). El componente monomérico a) en el polímero catiónico comprende del 30 al 100 % en peso de al menos un monómero catiónico y del 0 al 70 % en peso de al menos un monómero no iónico. La polimerización se lleva a cabo en dos etapas posteriores I) y II) con: I) polimerización del componente monomérico a) y el componente monomérico b), II) polimerización del componente monomérico a), opcionalmente el componente monomérico c) y en ausencia total o en presencia de  $<10$  ppm (con respecto a la cantidad total de polímero) del componente monomérico b), en la que la etapa II) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa I) o la etapa I) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa II) y en la que en se produce  $\geq 25$  % en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico con respecto a la cantidad total de polímero catiónico. La presente invención se refiere además a un procedimiento para obtener dicho polímero catiónico así como también a una dispersión inversa, un espesante o un adyuvante de deposición, que comprende al menos uno de dichos polímeros catiónicos.

El documento WO 03/102043 describe una formulación acuosa que comprende un polímero catiónico que tiene: a) un monómero etileno insaturado soluble en agua o una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero catiónico; b) al menos un agente reticulador en una cantidad de más de 50 ppm en peso del componente a); c) y al menos un agente de transferencia de cadena etileno. Las formulaciones acuosas pueden usarse como espesantes en formulaciones para el cuidado del hogar.

El documento WO 2010/078959 se refiere a espesantes de polímeros catiónicos que consisten de un polímero catiónico entrecruzado hinchable en agua que comprende al menos un monómero catiónico y opcionalmente monómeros no iónicos o aniónicos, dicho polímero comprende menos del 25 % de cadenas de polímeros solubles en agua, basado en el peso total del polímero. El polímero comprende además un reticulador en una concentración de 500 a 5.000 ppm con respecto al polímero. El polímero catiónico se prepara por polimerización en emulsión inversa.

El documento WO 2010/079100 divulga composiciones suavizantes de telas que comprenden polímeros de acuerdo con el documento WO 2010/078959.

El documento US 2008/0312343 trata sobre composiciones de látex inverso y sobre el uso de las mismas como espesante y/o emulsionante, por ejemplo, para la producción de formulaciones cosméticas o farmacéuticas. Las composiciones de látex inverso comprenden al menos del 50 al 80 % en peso de al menos un polímero orgánico (P) lineal, ramificado o entrecruzado, al menos 5 al 10 % en peso de un sistema emulsionante de tipo agua en aceite, 5 a 45 % en peso de al menos un aceite y hasta 5 % de agua. El polímero P comprende monómeros no cargados y opcionalmente monómeros catiónicos o aniónicos. La composición de látex inverso puede comprender opcionalmente hasta 5 % en peso de un sistema emulsionante de tipo aceite en agua. Las composiciones de látex inverso pueden prepararse por polimerización en emulsión inversa.

El documento WO 02/057400 se refiere a suavizantes de tela espesados, que contienen un espesante polimérico particular, que se obtiene mediante la polimerización de 5 a 100 por ciento en moles de un monómero catiónico de adición de vinilo, de 0 a 95 por ciento en moles de acrilamida y de 70 a 300 ppm de un agente de entrecruzamiento monomérico de adición de vinilo bifuncional. Se obtienen ventajas considerables en comparación con tales composiciones que comprenden un producto similar pero obtenido de una reacción de polimerización que usa entre 5 y 45 ppm de agente de entrecruzamiento. Especialmente, el suministro de fragancia presente en la composición suavizante se lleva más eficientemente a las telas a tratar.

El documento WO 2013/068394 se refiere a un espesante que comprende al menos un polímero catiónico y al menos un activador, en la que la relación de activador a polímero catiónico es  $> 10:100$  [% en peso /% en peso]. El polímero catiónico puede prepararse por polimerización de al menos un monómero etileno insaturado soluble en agua y al menos un monómero etileno insaturado asociativo. WO 2013/068394 además se refiere a un procedimiento para preparar el espesante de la invención y a formulaciones que contienen tensoactivos que comprenden al menos un espesante. WO 2013/068394 además proporciona el uso de formulaciones que contienen tensoactivos, por ejemplo, como suavizante o como composición líquida de lavado, y el uso del espesante, por ejemplo, como un modificador de la viscosidad.



en el que la etapa II) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa I) o la etapa I) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa II) y en el que en la etapa II) se produce  $\geq 25\%$  en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.

5 Los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención poseen propiedades ventajosas cuando se emplean, por ejemplo, dentro de dispersiones inversas, espesantes, coadyuvantes de deposición y/o formulaciones (acuosas) para el cuidado personal y doméstico. Los polímeros catiónicos contribuyen a una estabilidad y efectividad mejoradas del respectivo producto, tal como una formulación acuosa que contiene el respectivo polímero catiónico, la respectiva dispersión inversa o las respectivas funciones de deposición. Igualmente, los polímeros catiónicos de acuerdo con la  
10 presente invención pueden emplearse con éxito como adyuvantes de deposición en formulaciones de lavandería líquidas, especialmente en suavizantes de telas, es decir, para mejorar la deposición de ingredientes activos suavizantes o de frescura tales como compuestos cuaternizados, silicona o fragancias en las fibras textiles.

Otra ventaja de los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención es que contienen componentes de polímero con un peso molecular bastante bajo (que tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 10$  Sved ( $10^{-12}$  s)) y componentes de polímero con un peso molecular bastante alto (que tienen un coeficiente de sedimentación  
15 promedio de  $\geq 10.000$  Sved ( $10^{-9}$  s)). Los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención contienen ambos tipos de dichos componentes poliméricos en una cantidad significativa. Al menos el 25 % en peso de los componentes poliméricos respectivos son solubles en agua, es decir, los componentes poliméricos con un peso molecular bastante bajo. Esos componentes poliméricos solubles en agua no están entrecruzados en absoluto o solo están entrecruzados  
20 en una cantidad muy limitada. Por el contrario, los respectivos componentes poliméricos del polímero catiónico de acuerdo con la presente invención que tienen un peso molecular bastante alto contienen una cantidad bastante alta de reticulador. Dichos componentes poliméricos con un peso molecular bastante alto son casi o completamente insolubles en agua y solo más o menos hinchables en agua. Además, solo debe emplearse una cantidad bastante limitada de reticulador para producir los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención.

25 Cuando se evalúa la dilución por cizallamiento, es importante que una dispersión inversa que contiene los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención, después de ser añadida a la formulación acuosa como un suavizante de telas, donde la inversión de fase de un sistema de agua en aceite a un aceite en agua está teniendo lugar, en su estado básico es viscoso y espeso mientras que es delgado al agitarse. La dilución por cizallamiento mejorada tiene un efecto positivo sobre la vida útil y las propiedades de las bombas durante la producción del suavizante de telas  
30 acuoso, promueve la dosificación conveniente para el consumidor y promueve el uso sin residuos del suavizante de telas, especialmente en las lavadoras que tienen un dispositivo de dosificación automática. Las dispersiones inversas que contienen los polímeros catiónicos de acuerdo con la invención mejoran la estabilidad de la formulación correspondiente. También en la formulación acuosa que contiene el polímero catiónico de la invención después de la inversión de fase, se evita efectivamente la sedimentación o la formación de cremas de partículas añadidas  
35 adicionalmente como vesículas, diferentes fases de jabón, microcápsulas, partículas de silicio, escamas de aluminio u otras partículas, independientemente de si están dentro del orden de magnitud de nanómetros, micrómetros o milímetros. Además, tienen las ventajas de que cualquier redispersión requerida, así como también el efecto espesante, se logran muy rápidamente.

40 Las realizaciones de la presente invención en las que los polímeros catiónicos presentes en la dispersión inversa se preparan usando poca cantidad de reticulador también se asocian con ventajas.

Debido a la cantidad relativamente alta de componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico, se reduce la suciedad durante una operación de lavado. En consecuencia, el artículo a lavar, incluso después de repetidas operaciones de lavado, tiene fibras limpias que han estado libres de partículas de suciedad de manera efectiva, de manera que se minimiza el envejecimiento. Solo se observa muy poca, si hay alguna, adhesión o redistribución de  
45 partículas/polímeros del suelo sobre los artículos lavados, que después pueden eliminarse en el siguiente ciclo de lavado evitando un efecto de acumulación. También en esa fase del procedimiento, es ventajoso emplear los polímeros catiónicos junto con un agente estabilizante que contiene una o más cadenas hidrófobas con más de 30 átomos de carbono para aparentemente apoyar la estabilización de las partículas sólidas dispersas, especialmente empleando aquellos agentes estabilizantes con bloques B hidrófilos más largos.

50 Una ventaja adicional de los polímeros catiónicos inventivos o dispersiones inversas, respectivamente, se manifiesta en formulaciones que contienen tensoactivos porque se logra un alto rendimiento de espesamiento y/o una marcada dilución por cizallamiento en estas formulaciones incluso a bajas concentraciones de espesante ( $<1\%$  en peso de inversa dispersión relacionada con el peso total de la formulación).

55 Una ventaja adicional de los polímeros catiónicos inventivos o dispersiones inversas, respectivamente, se manifiesta en suavizantes de telas que tienen las ventajas mencionadas anteriormente en la reología. Pero la ventaja adicional es la alta estabilidad de almacenamiento de las formulaciones de suavizantes de telas acuosos si contienen el polímero catiónico de la invención. Además, la eficacia de tales suavizantes de telas mejora mucho ya que los polímeros catiónicos de la invención inducen la deposición más cuantitativa de los componentes suavizantes y la fragancia sobre la ropa durante la última etapa de procesamiento en la lavadora.

Dentro del contexto de la presente invención, el término "polímero catiónico" significa la totalidad de todos los componentes poliméricos del respectivo polímero catiónico. Los componentes poliméricos también pueden designarse como componentes poliméricos individuales, polímeros individuales, moléculas poliméricas o moléculas poliméricas individuales. Los componentes poliméricos (individuales) difieren con respecto a su peso molecular (individual). El peso molecular de un componente polimérico (individual) puede estar influenciado, por ejemplo, por la cantidad de reticulador empleado dentro del procedimiento de polimerización respectivo. En consecuencia, cada polímero (conocido en el estado de la técnica) tiene una distribución de peso molecular ya que contiene una pluralidad de componentes poliméricos/moléculas poliméricas individuales. Sin embargo, los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención tienen una distribución de peso molecular al menos bimodal (como se especifica adicionalmente en el contexto de la presente invención).

En el contexto de la presente invención, el término "distribución de peso molecular al menos bimodal" significa que la distribución de peso molecular dentro del polímero catiónico de acuerdo con la presente invención puede ser bimodal, trimodal, tetramodal o pentamodal, o puede contener una mayor realización. La realización de la distribución de peso molecular de los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención está determinada por el número de picos (principales). A menos que se indique de cualquier otra manera, los picos se determinan/miden mediante un coeficiente de sedimentación promedio. Solo se consideran esos picos para la determinación de la realización respectiva, que contribuyen a una cantidad de más del 1 %, Preferentemente a más del 5 %, de la cantidad total de polímero (picos principales). En otras palabras, los picos bastante pequeños en la línea de base que tienen una relación señal/ruido muy baja no se consideran como un pico cuando se determina la realización del respectivo polímero. En caso de que un pico, como el primer pico (P1) se divida en dos o más picos (P1.1, P1.2, ... P1.X), dichos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) puede superponerse. Por ejemplo, si el primer pico (P1) se divide en los dos picos P1.1 y P1.2, pero solo hay un segundo pico (P2), el respectivo polímero catiónico es trimodal con respecto a los picos (P1) y (P2) y bimodal con respecto al pico (P1). La determinación de la realización y el coeficiente de sedimentación promedio en la unidad de Svedberg (Sved) se realiza de acuerdo con P. Schuck, 'Análisis de distribución de tamaños de macromoléculas por ultracentrifugación de velocidad de sedimentación y modelado de ecuaciones de Lamm', Biophysical Journal 78, (3) (2000), 1606–1619.

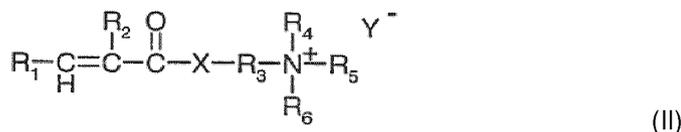
En el contexto de la presente invención, las definiciones tales como alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub>, como se define, por ejemplo, más abajo para el radical R<sub>4</sub> en la fórmula (II), significa que este sustituyente (radical) es un radical alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 30. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado y opcionalmente cíclico. Los radicales alquilo que tienen componentes cíclicos y lineales también son abarcados por esta definición. Lo mismo también se aplica a otros radicales alquilo, por ejemplo, un radical alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> o un radical alquilo C<sub>16</sub>–C<sub>22</sub>. Los radicales alquilo pueden estar opcionalmente también sustituidos de forma simple o múltiple por grupos funcionales tales como amino, amonio cuaternario, hidroxilo, halógeno, arilo o heteroarilo. A menos que se indique de cualquier otra manera, los radicales alquilo Preferentemente no tienen ningún grupo funcional como sustituyentes. Ejemplos de radicales alquilo son metilo, etilo, n–propilo, isopropilo, n–butilo, isobutilo, 2–etilhexilo, terc–butilo (terc–Bu/t–Bu), ciclohexilo, octilo, estearilo o behenilo.

La presente invención se especifica adicionalmente a continuación:

El polímero catiónico de la invención puede obtenerse por polimerización de los siguientes componentes monoméricos a) y b) y opcionalmente c) y d).

El componente monomérico a) utilizado es al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos un monómero no iónico. Los monómeros catiónicos como tales y los monómeros no iónicos como tales son conocidos por los expertos en la técnica.

El monómero catiónico de acuerdo con el componente monomérico a) se selecciona de un compuesto de la fórmula (II)



donde

R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>

R<sub>2</sub> es H o metilo,

R<sub>3</sub> es alquileno C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>,

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub>,

X es –O– o –NH– y

Y es Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato.

Los monómeros catiónicos particularmente preferidos son cloruro de [2- (acrililoixi) etil] trimetilamonio o cloruro de trimetil- [2- (2-metilprop-2-enoiloxi) etil] azanio.

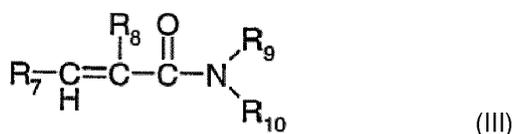
En una realización de la presente invención, se prefiere que, en el monómero catiónico de la fórmula (II),

5 i) R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada H o

ii) R<sub>1</sub> es H y R<sub>2</sub> es CH<sub>3</sub>.

El componente monomérico a) puede comprender opcionalmente al menos un monómero no iónico. Además de los monómeros que contienen nitrógeno que se describen a continuación, por ejemplo, los compuestos de fórmula (III), los ésteres de monómeros aniónicos también son adecuados como monómeros no iónicos. Tales monómeros no iónicos son Preferentemente los ésteres metílicos o etílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como acrilato de etilo o acrilato de metilo. Se prefieren adicionalmente los correspondientes ésteres sustituidos con dimetilamino tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo.

Preferentemente, el monómero no iónico de acuerdo con el componente a) del monómero en el polímero catiónico se selecciona de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol o un compuesto de la fórmula (III)



15

donde

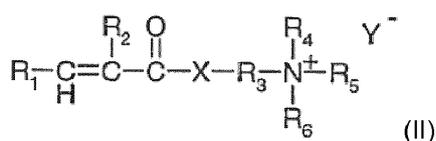
R<sub>7</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>8</sub> es H o metilo, y

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son cada una independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>.

20 El monómero no iónico es con mayor preferencia acrilamida, metacrilamida o dialquilaminoacrilamida, con la máxima preferencia acrilamida. Cuando el componente a) comprende al menos un monómero no iónico, Preferentemente está presente en un grado de 0,5 a 70 % en peso.

El monómero catiónico de acuerdo con el componente monomérico a) en el polímero catiónico se selecciona de un compuesto de la fórmula (II)



25

donde

R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>2</sub> es H o metilo,

R<sub>3</sub> es alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>,

30 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

X es -O- o -NH- y

Y es Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato

35 y en el que el componente monomérico a) en el polímero catiónico comprende 30 a 100 % en peso, preferentemente 60 a 100 % en peso, de al menos un monómero catiónico y 0 a 70 % en peso, preferentemente 0 a 40 % en peso, de al menos un monómero no iónico.

En una realización de la presente invención, el componente monomérico a) contiene al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico.

En una realización preferente de la presente invención, el componente monomérico a) en el polímero catiónico comprende 30 a 99.5 % en peso, preferentemente 60 a 90 % en peso, de al menos un monómero catiónico y 0.5 a 70 % en peso, Preferentemente 10 a 40 % en peso, de al menos un monómero no iónico.

5 En una realización preferente adicional de la presente invención, el componente monomérico a) comprende 100 % en peso de al menos un monómero catiónico.

El componente monomérico b) utilizado es al menos un reticulador. Los reticuladores adecuados se conocen por los expertos en la técnica.

10 Preferentemente, el reticulador en el polímero catiónico se selecciona de divinilbenceno; cloruro de tetraalilamonio; acrilatos de alilo; metacrilatos de alilo; diacrilatos y dimetacrilatos de glicoles o poliglicoles; butadieno; 1,7-octadieno; alilacrilamidas o alilmetacrilamidas; ácido bisacrilamidoacético; N, N'-metilenbisacrilamida; poliol polialil éteres tales como polialil sacarosa o pentaeritritol trialil éter; triacrilato de pentaeritritilo; tetraacrilato de pentaeritritilo; Tri (met) acrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; los compuestos etoxilados de los mismos o una mezcla de los mismos.

Con la máxima preferencia, el reticulador se selecciona de N,N'-metilenbisacrilamida, triacrilato de pentaeritritilo o tetraacrilato de pentaeritritilo.

15 En una realización de acuerdo con la presente invención, el reticulador en el polímero catiónico es un monómero trifuncional, un monómero tetrafuncional o una mezcla de los mismos. Preferentemente, el reticulador de esta realización se selecciona de cloruro de tetraalilamonio; acrilatos de alilo; metacrilatos de alilo; y tri y tetrametacrilatos de poliglicoles; o poliol polialil éteres como sacarosa o pentaeritritol trialil éter, dotrimetilolpropano tetraacrilato, pentaeritritol tetracrilato, pentaeritritol tetrametacrilato, pentaeritritol triacrilato, pentaeritritol triacrilato etoxilado, 20 treetanolamina trimetacrilato, 1,1,1-trimetilolpropano triacrilato, 1,1,1-trimetilolpropano triacrilato etoxilado, trimetilpropano tris(polietilenglicol éter) triacrilato, 1,1,1-trimetilolpropano trimetacrilato, tris-2-hidroxietil)-1,3,5-triazina-2,4,6-triona triacrilato, tris-2-hidroxietil)-1,3,5-triazina-2,4,6-triona trimetacrilato, dipentaeritritol pentacrilato, 3-(3-[[dimetil-(vinil)-sillil]-oxi]-1,1,5,5 -tetrametil-1,5-divinil-3-trisiloxanil)-propil metacrilato, dipentaeritritol hexaacrilato, 1-(2-propeniloxi)-2,2-bis [(2-propeniloxi)-metil]-butano, ácido trimetacrílico-1,3,5-triazin-2,4,6-triyltri-2,1-ethandiyl ester, triacrilato de glicerina, propoxilado, 1,3,5-triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine, 1,3 -dimetil- 1,1,3,3-tetravinildisiloxano, pentaeritritil tetravinil éter, 1,3-dimetil-1,1,3,3-tetravinildisiloxano, (etoxi)-trivinilsilano, (metil)-trivinilsilano, 1,1,3,5,5-pentametil-1,3,5-triviniltrisiloxano, 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilciclotrisilazano, 2,4,6-trimetil-2,4,6-trivinilciclotrisiloxano, 1,3, 5-trimetil-1,3,5-triviniltrisilazano, tris-(2-butanona-oxima)-vinilsilano, 1,2,4-trivinilciclohexano, trivinilfosfina, trivinilsilano, metiltrialilsilano, pentaeritritil trialiléter, feniltrialilsilano ensayo, 30 trialmalilal trialilal trialil, trialil trialilal trialil, trialmal fosfato, trialilfosfina, fosfito de trialilo, trialilsilano, 1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6 (1H, 3H, 5H) -triona, éster de trialil ácido trimelítico, isocianurato de trimetalilo, 2, 4,6-tris-(aliloxi)-1,3,5-triazina, 1,2-bis-(dialilamino)-etano, tetraallato de pentaeritritilo, 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilcicloctetrasiloxano, 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrametilcicloctetrasiloxano, tris-[(2-acrililoxi)-etil]-fosfato, anhídrido vinilborónico, piridina, 2,4,6-trivinilciclotriboroxanepiridina, tetraalilsilano, tetraaliloxisilano, 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilcicloctetrasilazano. Con mayor preferencia, el reticulador de esta realización es cloruro de 35 alquiltrimetilamonio seleccionado, triacrilato de pentaeritritilo, tetraacrilato de pentaeritritilo, cloruro de tetralilamonio, tri(met)acrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, o una mezcla de los mismos. Estos compuestos más preferidos también pueden ser etoxilados.

40 Generalmente se prefiere dentro de la presente invención que el reticulador contenga más de dos grupos reactivos y/o se use en una cantidad de 10 a 500 ppm, preferentemente de 30 a 490 ppm, con mayor preferencia de 50 a 400 ppm, incluso aún con mayor preferencia menos de 375 ppm, con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.

En la preparación del polímero catiónico por polimerización, al menos un agente de transferencia de cadena puede estar presente opcionalmente como componente monomérico c). Los agentes de transferencia de cadena adecuados son conocidos por los expertos en la técnica. Preferentemente, el agente de transferencia de cadena en el polímero 45 catiónico se selecciona de mercaptanos, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos. Con mayor preferencia, el agente de transferencia de cadena es ácido fórmico o hipofosfito de sodio. Además, se prefiere que se emplee al menos un agente de transferencia de cadena dentro de la polimerización para obtener el polímero catiónico.

Además, es posible adicionalmente, en la preparación del polímero catiónico por polimerización, usar al menos un monómero asociativo como componente monomérico d).

50 Los monómeros asociativos como tales son conocidos por los expertos en la técnica. Los monómeros asociativos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/019225. Los monómeros asociativos también se describen como monómeros tensoactivos.

Preferentemente, el monómero asociativo de acuerdo con el componente monomérico d) en el polímero catiónico se selecciona de un compuesto de la fórmula (I)

55 
$$R-O-(CH_2-CHR'-O)_n-CO-CR''=CH_2 \quad (I)$$

donde

R es alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, preferentemente alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, especialmente alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>,

R' es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente H,

R'' es H o metilo,

n es un entero de 0 a 100, preferentemente de 3 a 50, especialmente 25.

5 Con mayor preferencia, el componente monomérico d) usado es un compuesto de la fórmula (I) en la cual

R es alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>,

R' es H,

R'' es H o metilo; y

n es 25;

10 Los compuestos de la fórmula (I) están disponibles comercialmente en solución, por ejemplo, bajo el nombre Plex 6954 O de Evonik Röhm GmbH. Estos son metacrilatos de etoxilatos de alcohol graso. Un etoxilato de alcohol graso adecuado es, por ejemplo, el Lutensol® AT 25 disponible comercialmente (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania).

15 El radical R en los compuestos de la fórmula (I) también puede estar presente como una mezcla de radicales con diferentes longitudes de cadena, como C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>. Un ejemplo de esto es alcohol graso-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-etilenglicol)<sub>25</sub>-éter metacrilato, donde ambos radicales de alcohol graso C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> (en cantidades no despreciables) están presentes como una mezcla. Por el contrario, por ejemplo, en los compuestos (de la fórmula (I)) metacrilato de behenil-25 y metacrilato de cetil-25, el radical R particular no está presente como una mezcla sino como una cadena C<sub>22</sub> o C<sub>16</sub>. Otras longitudes de cadena ocurren solo en forma de impurezas. El número "25" en estos compuestos de la fórmula (I) representa el tamaño de las variables n.

20 En una realización preferente de acuerdo con la presente invención, el polímero catiónico de la invención puede obtenerse por polimerización de los componentes monoméricos a), b), c) y opcionalmente d) como se definió anteriormente.

En otra realización de acuerdo con la presente invención, el polímero catiónico de la invención puede obtenerse por polimerización de los componentes monoméricos a), b), c) y d) como se definió anteriormente.

25 Dentro de todas las realizaciones de acuerdo con la presente invención, el polímero catiónico de la invención puede obtenerse mediante polimerización adicional de componentes monoméricos adicionales que no entran en la definición de los componentes monoméricos a), b), c) y d) como se definió anteriormente. Sin embargo, se prefiere que no se empleen componentes monoméricos adicionales, que no estén comprendidos en la definición de los componentes monoméricos a), b), c) y d) como se definieron anteriormente, dentro del procedimiento de polimerización para obtener  
30 el polímero catiónico inventivo.

El polímero catiónico tiene una distribución de peso molecular al menos bimodal con al menos un primer pico (P1) con un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 10$  Sved ( $10^{-12}$  s) y con al menos un segundo pico (P2) con un coeficiente de sedimentación promedio de  $\geq 10.000$  Sved ( $10^{-9}$  s).

35 Con respecto a la distribución de peso molecular al menos bimodal (como se definió anteriormente) del polímero catiónico de acuerdo con la presente invención, se prefiere que el primer pico (P1) se divida en al menos dos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) y la suma de peso promedio de dichos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) tiene un coeficiente de sedimentación de  $\leq 6$  Sved ( $6 \times 10^{-13}$  s), con mayor preferencia  $\leq 4$  Sved ( $4 \times 10^{-13}$  s).

40 Alternativamente, en caso de que el primer pico (P1) no se divida en más de un pico, el primer pico (P1) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 5$  Sved ( $5 \times 10^{-13}$  s), con mayor preferencia  $\leq 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s), con la máxima preferencia  $\leq 1,5$  Sved ( $1,5 \times 10^{-13}$  s).

También se prefiere que el segundo pico (P2) tenga un coeficiente de sedimentación promedio de  $\geq 14.000$  Sved ( $1,4 \times 10^{-9}$  s), con mayor preferencia  $\geq 30.000$  Sved ( $3 \times 10^{-9}$  s), con la máxima preferencia  $\geq 50.000$  Sved ( $5 \times 10^{-9}$  s). Análogamente a la conexión divulgada anteriormente con el primer pico (P1), el segundo pico (P2) también puede dividirse en al menos dos picos (P2.1, P2.2, ... P2.X).

45 Además, se prefiere que el polímero catiónico tenga una distribución de peso molecular al menos trimodal, en particular una distribución de peso molecular trimodal o tetramodal.

Se prefiere aún más que el polímero catiónico como se definió anteriormente, en el que el primer pico (P1) se divide en al menos dos picos (P1.1, P1.2, ... PX), Preferentemente se divide en dos o tres picos (P1.1, P1.2, P1.3), en el que

50 i) preferentemente, el pico de peso molecular más bajo (P1.1) tiene un pico de peso promedio máximo de  $\leq 400.000$  g/mol, con la máxima preferencia  $\leq 200.000$  g/mol, con la máxima preferencia  $\leq 100.000$  g/mol, y el pico de peso

molecular más alto (P1.2) tiene un pico máximo promedio en peso de  $\geq 400.000$  g/mol, preferentemente  $\geq 900.000$  g/mol, con la máxima preferencia  $\geq 1.500.000$  g/mol, y/o

- 5 ii) preferentemente, el pico de peso molecular más bajo (P1.1) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s), con mayor preferencia de  $\leq 1,5$  Sved ( $1,5 \times 10^{-13}$  s), y el pico de peso molecular más alto (P1.2) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $> 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s).

10 Los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico son  $\geq 25$  % en peso con respecto a la cantidad total de polímero catiónico. La solubilidad del polímero catiónico se determina mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, mezclando el polímero catiónico presente en la dispersión inversa de la invención con una cantidad definida de agua (véase, por ejemplo, EP-A 343 840 o preferentemente el procedimiento de determinación mencionado anteriormente del coeficiente de sedimentación en la unidad de svedberg (sved) de acuerdo con P. Schuck). Además, se prefiere que los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico estén entre 25 y 90 % en peso, preferentemente entre 35 y 75 % en peso, con mayor preferencia entre 50 y 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de polímero catiónico

15 Los procedimientos de polimerización adecuados para la preparación del polímero catiónico o la dispersión inversa de la invención que comprende al menos un polímero catiónico, y cualquier aditivo, compuestos adicionales o auxiliares utilizados en la polimerización o el procedimiento de preparación de dispersión inversa, se definen en detalle en el texto a continuación.

Preferentemente, el polímero catiónico de la invención puede prepararse por polimerización de

20 a) 20 a 99,99 % en peso, Preferentemente 95 a 99,95 % en peso, con respecto a la cantidad total de polímero catiónico, de al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos un monómero no iónico,

b) 10 a 500 ppm, preferentemente 30 a 490 ppm, con mayor preferencia 50 a 400 ppm, aún con mayor preferencia menos de 375 ppm, con respecto a la cantidad total de polímero catiónico, de al menos un reticulador,

25 c) 0 a 3 % en peso, Preferentemente 0.05 a 0.5 % en peso, con respecto a la cantidad total de polímero catiónico, de opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena,

d) 0 a 80 % en peso, Preferentemente 0.05 a 5 % en peso, con mayor preferencia 0.1 a 1 % en peso, con respecto a la cantidad total de polímero catiónico, de opcionalmente al menos un monómero asociativo.

La polimerización del polímero catiónico de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en dos etapas posteriores I) y II) con:

30 I) polimerización del componente monomérico a) y el componente monomérico b),

II) polimerización del componente monomérico a), opcionalmente el componente monomérico c) y en ausencia total o en presencia de  $<10$  ppm (con respecto a la cantidad total de polímero) del componente monomérico b),

35 en el que la etapa II) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa I) o la etapa I) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa II) y en el que en la etapa II) se produce  $\geq 25$  % en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.

También se prefiere que la polimerización para obtener el polímero catiónico de acuerdo con la presente invención se lleve a cabo teniendo en cuenta al menos una de las siguientes opciones i) a v), en el que

40 i) la etapa II) se lleva a cabo después de que la polimerización de la etapa I) ha finalizado, y/o

ii) la etapa II) se lleva a cabo mediante polimerización del componente monomérico a), el componente monomérico c) y opcionalmente el componente monomérico d), y/o

iii) el componente monomérico b) está completamente ausente durante la polimerización de acuerdo con la etapa II), y/o

45 iv) la etapa I) se lleva a cabo mediante polimerización del componente monomérico a), de 10 a 500 ppm, Preferentemente de 30 a 490 ppm, con mayor preferencia de 50 a 400 ppm, (con respecto a la cantidad total de polímero catiónico) del componente monomérico b) y opcionalmente el componente monomérico c), y/o

v) en la etapa II), se producen del 25 al 90 % en peso, preferentemente entre el 35 y el 75 % en peso, con mayor preferencia entre el 50 y el 60 % en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico con respecto a la cantidad total del polímero catiónico.

50 La polimerización como tal es conocida por el experto en la técnica. Las etapas I) y II) descritas anteriormente pueden llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica. El orden de realización de las

etapas I) y II) puede elegirse libremente. Incluso es posible llevar a cabo las etapas I) y II) varias veces como lotes independientes. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo primero la etapa I) y, después de que finaliza la polimerización, sigue la etapa II).

5 La temperatura de las etapas individuales I) y II) puede elegirse libremente e independientemente entre sí. Sin embargo, se prefiere que

i) la etapa I) se inicia a una temperatura más baja que la temperatura de la etapa II), y/o

ii) la etapa I) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente en el intervalo de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con mayor preferencia la temperatura se mantiene constante durante la etapa I), y/o

10 iii) la etapa II) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Preferentemente en el intervalo de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con mayor preferencia la temperatura se mantiene constante durante la etapa II), y/o

iv) la etapa I) se inicia a una temperatura en el intervalo de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Preferentemente en el intervalo de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se calienta mediante la polimerización exotérmica en condiciones adiabáticas.

15 Se prefiere que la polimerización en las etapas I) y II) se lleve a cabo mediante una polimerización en emulsión, preferentemente mediante una polimerización en emulsión inversa. También se prefiere que las etapas I) y II) como se describió anteriormente se realicen en el mismo reactor de polimerización. Puede usarse cualquier reactor adecuado para la polimerización y conocido por la persona experta, como un reactor de vidrio o un reactor.

20 El experto en la técnica entiende que la polimerización en emulsión inversa significa generalmente procedimientos de polimerización de acuerdo con la siguiente definición: los monómeros hidrófilos se dispersan en una fase oleosa hidrófoba. La polimerización se efectúa directamente en esta partícula de monómero hidrófilo mediante la adición de iniciador.

25 Además, se prefiere que, después de la polimerización en emulsión inversa y antes de la adición del activador (como se define a continuación con más detalle), al menos una porción de agua y al menos una porción de los componentes de bajo punto de ebullición de la fase oleosa destilado, especialmente por medio de la tecnología LDP (tecnología de dispersión líquida de polímeros). La tecnología LDP como tal es conocida por los expertos en la técnica; se describe, por ejemplo, en el documento WO 2005/097834.

30 La información que sigue, a menos que se indique de cualquier otra manera, se aplica a todos los tipos de polimerización en emulsión (bajo consideración de la etapa I) y/o paso II) como se definió anteriormente), por ejemplo, a la polimerización en emulsión en agua, que después constituye la fase continua, y especialmente también para la polimerización en emulsión inversa en la que la fase oleosa hidrófoba constituye la fase continua. Se utiliza un iniciador de polimerización adecuado para la polimerización. Se prefieren iniciadores redox y/o iniciadores de polimerización por radicales libres activables térmicamente.

35 Los iniciadores de radicales libres activables térmicamente adecuados o el componente oxidativo del par iniciador redox son en particular los del tipo peroxi y azo. Estos incluyen peróxido de hidrógeno, ácido peracético, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-dimetil-2,5-bis (hidroperoxi) hexano, perbenzoico. ácido, peroxipivalato de t-butilo, peracetato de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dicaprililo, peróxido de diestearoilo, peróxido de dibenzoilo, diisopropil peroxidicarbonato, didecil peroxidicarbonato, peroxidicarbonato de dieicosilo, di-t-butil perbenzoato, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio y perfosfato de sodio.

40 Los persulfatos (peroxodisulfatos), especialmente el persulfato de sodio, son los más preferidos.

En la realización de la polimerización en emulsión, el iniciador se usa en una cantidad suficiente para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador se usa típicamente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 3 % en peso, basado en el peso total de los monómeros usados. La cantidad de iniciador es Preferentemente de aproximadamente 0,05 a 2 % en peso y especialmente de 0,1 a 1 % en peso, basado en el peso total de los monómeros utilizados.

45 La polimerización en emulsión se efectúa típicamente de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puede realizarse como un procedimiento por lotes o en forma de un procedimiento de alimentación. En el procedimiento de alimentación, al menos una porción del iniciador de polimerización y opcionalmente una porción de los monómeros se cargan inicialmente y se calientan a la temperatura de polimerización, y después se suministra el resto de la mezcla de polimerización, típicamente en varias alimentaciones separadas, una o más de que comprenden los monómeros en forma pura o emulsionada, de forma  
50 continua o escalonada mientras se mantiene la polimerización. Se da preferencia al suministro del monómero en forma de una emulsión de monómero. Paralelamente al suministro de monómero, puede medirse el iniciador de polimerización adicional.

En realizaciones preferentes, la cantidad total de iniciador se carga inicialmente, es decir, no hay dosificación adicional del iniciador paralela a la alimentación de monómero.

- 5 Por lo tanto, en una realización preferente, el iniciador de polimerización por radicales libres activable térmicamente se carga inicialmente por completo y la mezcla de monómero, Preferentemente en forma de una emulsión de monómero, se alimenta. Antes de comenzar la alimentación de la mezcla de monómeros, la carga inicial se lleva a la temperatura de activación del iniciador de polimerización por radicales libres activable térmicamente o a una temperatura más alta. Se considera que la temperatura de activación es la temperatura a la que al menos la mitad del iniciador se ha descompuesto después de una hora.
- 10 En otro procedimiento de preparación preferido, el polímero catiónico se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de un sistema iniciador redox. Un sistema iniciador redox comprende al menos un componente de agente oxidante y al menos un componente de agente reductor, en cuyo caso los iones de metales pesados están Preferentemente presentes adicionalmente como catalizador en el medio de reacción, por ejemplo sales de cerio, manganeso o hierro (II).
- 15 Los componentes del agente oxidante adecuados son, por ejemplo, peróxidos y/o hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, diisopropilfenil hidroperóxido, dicitclohexil percarbonato, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de diacetilo. Se prefieren el peróxido de hidrógeno y el hidroperóxido de terc-butilo.
- 20 Los componentes adecuados del agente reductor son sulfitos de metales alcalinos, ditionitos de metales alcalinos, hiposulfitos de metales alcalinos, hidrogenosulfito de sodio, Rongalit C (formaldehidossulfoxilato de sodio), mono y dihidroxiacetona, azúcares (por ejemplo, glucosa o dextrosa), ácido ascórbico y sus sales, aducto de bisulfito de acetona y/o una sal de metal alcalino de ácido hidroximetanosulfínico. Se prefiere el hidrogenosulfito de sodio o el metabisulfito de sodio.
- 25 Los componentes o catalizadores de agentes reductores adecuados son también sales de hierro (II), por ejemplo, sulfato de hierro (II), sales de estaño (II), por ejemplo cloruro de estaño (II), sales de titanio (III) tales como sulfato de titanio (III).
- 30 Las cantidades de agente oxidante usadas son del 0,001 al 5,0 % en peso, Preferentemente del 0,005 al 1,0 % en peso y con mayor preferencia del 0,01 al 0,5 % en peso, basado en el peso total de los monómeros usados. Los agentes reductores se usan en cantidades de 0,001 a 2,0 % en peso, preferentemente de 0,005 a 1,0 % en peso y con mayor preferencia de 0,01 a 0,5 % en peso, basado en el peso total de los monómeros usados.
- 35 Un sistema iniciador redox particularmente preferido es el sistema de peroxodisulfato de sodio/hidrogenosulfito de sodio, por ejemplo 0,001 a 5,0 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 0,001 a 2,0 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, especialmente 0,005 a 1,0 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 0,005 a 1,0 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, con mayor preferencia 0,01 a 0,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 0,01 a 0,5 % en peso de hidrogenosulfito de sodio.
- 40 Un sistema iniciador redox particularmente preferido adicional es el sistema de hidroperóxido de t-butilo/peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico, por ejemplo 0,001 a 5,0 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, 0,001 a 5,0 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,001 a 2,0 % en peso de ácido ascórbico, especialmente 0,005 a 1,0 % en peso de hidroperóxido de t-butilo, 0,005 a 1,0 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,005 a 1,0 % en peso de ácido ascórbico, con mayor preferencia 0,01 a 0,5 % en peso de t-butilo hidroperóxido, 0,01 a 0,5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,01 a 0,5 % en peso de ácido ascórbico.
- 45 El polímero catiónico se prepara preferentemente mediante polimerización en emulsión inversa, se prepara primero por separado una fase acuosa de los componentes solubles en agua y una fase oleosa. Posteriormente, las dos fases se mezclan entre sí para obtener una dispersión de agua en aceite. La mezcla se polimeriza agregando un sistema iniciador redox; opcionalmente, puede agregarse subsecuentemente otro iniciador térmico o, si ya está presente, activarse térmicamente.
- 50 La fase acuosa comprende, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena, un reticulador, un monómero catiónico y opcionalmente un monómero sin carga, y/o un monómero asociativo, y opcionalmente componentes adicionales. Componentes adicionales adecuados (como se define a continuación con más detalle) son, por ejemplo, agentes formadores de complejos para sales tales como ácido dietilentriaminopentaacético de pentasódico, o compuestos que pueden usarse para ajustar el pH y/o agentes estabilizantes, tales como ácido cítrico.
- 55 La fase oleosa comprende, por ejemplo, un emulsionante, un estabilizador, un aceite de alto punto de ebullición, un aceite de bajo punto de ebullición y/u opcionalmente un monómero asociativo. Además, la fase oleosa puede comprender opcionalmente un monómero no iónico.
- En una realización preferente de la presente invención, el componente d) (al menos un monómero etileno insaturado asociativo) se agrega a la fase oleosa en la polimerización en emulsión inversa.
- En la polimerización en emulsión inversa, la temperatura puede mantenerse constante o puede aumentar. El aumento de la temperatura puede realizarse de forma continua o por etapas. Por ejemplo, la temperatura puede aumentar de 0,2 a 10 °C por minuto durante la polimerización, preferentemente de 1 a 3 °C por minuto. El aumento de temperatura

está controlado por la velocidad de adición del iniciador. El valor de temperatura inicial puede ser de 0 a 30 °C, preferentemente de 10 a 20 °C.

5 En otra realización de la presente invención, la temperatura en la polimerización en emulsión inversa se mantiene constante (procedimiento en frío); la temperatura es de 0 a 30 °C, Preferentemente de 10 a 20 °C. En una realización adicional de la presente invención, la temperatura se mantiene constante dentro de un intervalo de temperatura más alto (procedimiento en caliente). La temperatura en la polimerización es de 40 a 150 °C, Preferentemente de 70 a 120 °C.

En una realización particularmente preferente de la presente invención, la temperatura se mantiene constante durante la polimerización en emulsión inversa, siendo la temperatura de al menos 40 °C, Preferentemente de 50 a 90 °C.

10 Si, en el contexto de la presente invención, la temperatura se mantiene constante en una polimerización, especialmente en una polimerización en emulsión inversa, esto significa que la temperatura se mantiene en un valor constante desde el comienzo de la polimerización. Se considera que las variaciones de  $\pm 5$  °C, preferentemente  $\pm 2$  °C y especialmente  $\pm 1$  °C durante el procedimiento de polimerización son temperaturas constantes (basadas en el valor de temperatura constante deseado). La temperatura se mantiene constante hasta que finaliza la polimerización, que es Preferentemente el caso después de una conversión de más del 90 % de los monómeros utilizados, con mayor preferencia más del 95 % en peso y especialmente Preferentemente a la conversión completa (100 % en peso). La temperatura puede mantenerse constante eliminando por enfriamiento el calor de reacción que surge. El inicio de la polimerización es normalmente la adición del iniciador de polimerización, preferentemente la adición de un sistema iniciador redox. Normalmente, el sistema se calienta primero a la temperatura deseada y se espera una temperatura constante mientras se agita. Posteriormente, se agrega el iniciador de polimerización, como resultado de lo cual comienza el procedimiento de polimerización. En una realización de la presente invención, la temperatura se mantiene constante a un valor por encima del punto de fusión del monómero asociativo usado.

Es aún más preferente,

- i) en ambas etapas I) y II), se emplean una fase acuosa y una fase oleosa, y/o
- 25 ii) la fase acuosa en la etapa I) contiene al menos un monómero catiónico, al menos un reticulador y opcionalmente al menos un monómero no iónico, y/o
- iii) la fase oleosa en la etapa I) y/o la etapa II) contiene al menos un agente estabilizante, al menos un aceite de bajo punto de ebullición, al menos un aceite de alto punto de ebullición y opcionalmente al menos un monómero asociativo, y/o
- 30 iv) la fase acuosa en la etapa II) contiene al menos un monómero catiónico, opcionalmente al menos un monómero no iónico, y opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena, y/o
- v) en la etapa II), la mezcla de la fase acuosa y la fase oleosa se agrega completamente al reactor de polimerización (reacción discontinua) y después los iniciadores se agregan de forma continua, y/o
- 35 vi) en la etapa II), la mezcla de la fase acuosa y la fase oleosa se agrega de forma continua al reactor de polimerización (reacción continua) y los iniciadores se agregan antes de dicha mezcla o los iniciadores se agregan de forma continua y en paralelo a dicha mezcla en el reactor de polimerización.

En una realización preferente de la presente invención, el polímero catiónico puede obtenerse por polimerización de

- a) al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos un monómero no iónico (componente monomérico a),
- 40 b) al menos un reticulador (componente monomérico b),
- c) opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena (componente monomérico c),

en el que el polímero catiónico tiene una distribución de peso molecular al menos trimodal con i) al menos un primer pico (P1) con un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 10$  Sved ( $10^{-12}$  s), en el que el primer pico (P1) se divide en al menos dos picos (P1.1, P1.2, ... PX) y con ii) al menos un segundo pico (P2) con un coeficiente de sedimentación promedio de  $\geq 10,000$  Sved ( $10^{-9}$  s),

y los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico están entre el 25 y el 90 % en peso con respecto a la cantidad total de polímero catiónico,

y en el que la polimerización se lleva a cabo en dos etapas posteriores I) y II) con:

- I) polimerización del componente monomérico a) y el componente monomérico b),

II) polimerización del componente monomérico a), opcionalmente el componente monomérico c) y en ausencia total o en presencia de <10 ppm (con respecto a la cantidad total de polímero) del componente monomérico b),

5 en el que la etapa II) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa I) y en el que en la etapa II) se producen entre el 25 y el 90 % en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.

Dentro de esta realización, se prefiere más que

- i) el componente monomérico a) comprende al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico, y/o
- 10 ii) el componente monomérico b) se emplea durante la polimerización de acuerdo con la etapa I) en una cantidad de 30 a 490 ppm, con mayor preferencia de 50 a 400 ppm, (con respecto a la cantidad total de polímero catiónico) y el componente monomérico b) está completamente ausente durante la polimerización de acuerdo con la etapa II), y/o
- iii) el componente monomérico c) está presente, y/o
- 15 iv) el pico de peso molecular más bajo (P1.1) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s), con mayor preferencia de  $\leq 1,5$  Sved ( $1,5 \times 10^{-13}$  s), y el pico de peso molecular más alto (P1.2) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $> 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s)

Dentro de esta realización, es aún más preferido que

- i) el monómero catiónico es cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio o cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi) etil] azanio, y el único monómero no iónico es acrilamida, y/o
- 20 ii) el componente monomérico b) se selecciona de N,N'-metilbisacrilamida, triacrilato de pentaeritritilo o tetraacrilato de pentaeritritilo, y/o
- iii) el componente monomérico c) es ácido fórmico o hipofosfito de sodio.

25 La presente invención proporciona además una dispersión inversa que comprende al menos un polímero catiónico como se definió anteriormente. Los procedimientos para producir tal dispersión inversa de la invención también se describen en contexto con la polimerización en emulsión (inversa).

La dispersión inversa puede comprender además al menos un aceite (fase), al menos un activador, al menos un agente estabilizador, opcionalmente al menos un agente formador de complejos y opcionalmente aditivos adicionales. Preferentemente, la dispersión inversa es una emulsión de agua en aceite.

30 Los expertos en la técnica conocen los activadores, agentes estabilizadores (estabilizadores) tales como emulsionantes, aceites tales como aceites de bajo punto de ebullición y aceites de alto punto de ebullición y/o cualquier otro componente adicional que pueda estar presente dentro de la dispersión inversa de la invención. Estos compuestos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas.

35 Los activadores como tales son conocidos en principio por los expertos en la técnica. Los activadores adecuados son preferentemente tensoactivos, por ejemplo, tensoactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros, que se divulgan, por ejemplo, en el documento WO 2009/019225. Se da preferencia al uso de tensoactivos aniónicos y/o no iónicos.

40 Los tensoactivos no iónicos utilizados son preferentemente alcoxilatos de alcohol graso. Los alcoxilatos de alcohol graso también se denominan éteres de polialquilenglicol. Los alcoxilatos de alcohol graso preferidos son alcoxilados, ventajosamente etoxilados, especialmente alcoholes primarios que tienen Preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en el que el radical alcohol puede ser lineal o ramificado, Preferentemente 2-metil-ramificado, o puede comprender radicales lineales y metil-ramificados en una mezcla, como típicamente está presente en los radicales oxoalcohol. Sin embargo, se prefieren especialmente los etoxilatos de alcohol con radicales lineales formados a partir de alcoholes de origen nativo o técnico con 12 a 18 átomos de cartón, por ejemplo, formados a partir de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol de grasa de sebo o alcohol oleílico, o mezclas como derivados, por ejemplo, de aceite de ricino, y un promedio de 2 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes  $C_{12}-C_{14}$  con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcohol  $C_9-C_{11}$  con 7 EO, alcoholes  $C_{13}-C_{15}$  con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes  $C_{12}-C_{18}$  con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol  $C_{12}-C_{14}$  con 3 EO y alcohol  $C_{12}-C_{18}$  con 7 EO. Los grados de etoxilación informados son promedios estadísticos que pueden ser un número entero o una fracción para un producto específico. Los etoxilatos de alcohol preferidos tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilatos de rango estrecho, NRE). Además de estos tensoactivos no iónicos, también es posible usar alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de los mismos son alcoholes grasos de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. También es posible usar tensoactivos no iónicos que comprenden grupos EO y PO juntos en una molécula. En este contexto, es posible usar copolímeros de bloque con unidades de bloque EO-PO o unidades de bloque PO-EO, pero también

copolímeros EO-PO-EO o copolímeros PO-EO-PO. Se apreciará que también es posible usar tensoactivos no iónicos de alcoxilación mixta en los que las unidades EO y PO no están presentes en bloques sino en una distribución aleatoria. Dichos productos pueden obtenerse por acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

5 Además, otros tensoactivos no iónicos utilizados también pueden ser alquil glucósidos o alquil poliglicósidos. Los expertos en la técnica entienden generalmente los alquilglicósidos o alquilpoliglicósidos como compuestos de al menos un fragmento de alquilo y al menos un fragmento de azúcar o poliazúcar. Los fragmentos de alquilo se derivan preferentemente de alcoholes grasos que tienen un número de átomos de carbono de 12 a 22, y las fracciones de azúcar preferentemente de glucosa, sacarosa o sorbitán.

10 Por ejemplo, es posible usar alquil glucósidos de fórmula general (1)

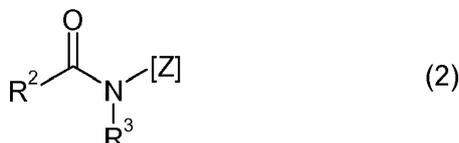


en el que  $R_1$  es un radical alifático primario de cadena lineal o metil-ramificado, especialmente 2-metil-ramificado que tiene de 8 a 22 y preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, y G es una unidad de glucósido que tiene 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que especifica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos, es cualquier número entre 1 y 10; x es Preferentemente de 1,2 a 1,4.

Una clase adicional de tensoactivos no iónicos utilizados con preferencia, que se utilizan como el único tensoactivo no iónico o en combinación con otros tensoactivos no iónicos, es el de los ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, que preferentemente tienen 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquímica, especialmente ésteres metílicos de ácidos grasos, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente Japonesa JP 58/217598, o que se preparan preferentemente mediante el procedimiento que se describe en la solicitud de patente internacional el documento WO-A-90/13533.

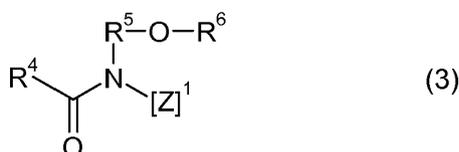
Los tensoactivos no iónicos del tipo de óxido de amina también pueden ser adecuados, por ejemplo, N-cocoalquil-N, N-óxido de dimetilamina y N-seboalquil-N, N-dihidroxietilamina, y del tipo de alcanolamida de ácido graso. La cantidad de estos tensoactivos no iónicos es preferentemente no más que la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no más de la mitad de los mismos.

Otros tensoactivos adecuados son las amidas de ácidos grasos polihidroxilados de fórmula (2),



en el que  $R^2C (=O)$  es un radical acilo alifático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono,  $R_3$  es hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y  $[Z]$  es un radical polihidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácido graso polihidroxilado son sustancias conocidas, que pueden obtenerse típicamente por aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina, y la acilación posterior con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

El grupo de las amidas de ácidos grasos polihidroxilados también incluye compuestos de fórmula (3)



en el que  $R^4$  es un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado que tiene de 7 a 12 átomos de carbono,  $R^5$  es un radical alqueno lineal, ramificado o cíclico que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un radical arileno que tiene de 6 a 8 átomos de carbono, y  $R^6$  es un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo, o un radical oxialquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, dando preferencia a radicales alquilo  $C_1-C_4$  o fenilo, y  $[Z]^1$  es un radical polihidroxialquilo lineal cuya cadena alquilo está sustituida por al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, de este radical.  $[Z]^1$  se obtiene preferentemente por aminación reductora de un azúcar, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi pueden convertirse después en las amidas de ácido graso polihidroxilado deseadas, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331 por reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

Los tensoactivos aniónicos utilizados son, por ejemplo, los del tipo sulfonato y sulfato. Los tensoactivos útiles del tipo sulfonato incluyen alquilbencenosulfonatos, Preferentemente alquilbencenosulfonatos  $C_9-C_{13}$ , olefininsulfonatos, es

decir, mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos, y disulfonatos como se obtienen, por ejemplo, de monoolefinas  $C_{12}-C_{18}$  con dobles enlaces terminales o internos por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados alcanosulfonatos, preferentemente alcanosulfonatos secundarios, que se obtienen, por ejemplo, de alcanos  $C_{12}-C_{18}$  por sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Igualmente, adecuados son también los ésteres de ácidos grasos  $\alpha$ -sulfona (éster sulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos  $\alpha$ -sulfonados de ácidos grasos de coco hidrogenados, ácidos grasos de almendra de palma o ácidos grasos de sebo.

Otros tensoactivos aniónicos adecuados son los ésteres de glicerilo de ácidos grasos sulfonados. Se entiende que los ésteres de glicerilo de ácido graso significan mono, di y triésteres, y sus mezclas, como se obtienen en la preparación por esterificación de un monoglicerol con 1 a 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerol. Los ésteres de glicerilo de ácido graso sulfonado preferidos son los productos de sulfonación de ácidos grasos saturados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Otros tensoactivos aniónicos adecuados son sulfatos de alcohol graso, por ejemplo, sulfatos de alquil(en)il. Los sulfatos de alquil(en)il preferidos son el metal alcalino y especialmente las sales de sodio de los monoésteres sulfúricos de los alcoholes grasos  $C_{12}-C_{18}$ , por ejemplo, alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico o alcohol estearílico, o de los oxoalcoholes  $C_{10}-C_{20}$  y aquellos monoésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Adicionalmente se prefieren los sulfatos de al(en)ilo de la longitud de la cadena mencionada que comprenden un radical alquilo sintético de cadena lineal producido sobre una base petroquímica, que tiene un comportamiento de degradación análogo a los compuestos equivalentes basados en materias primas químicas grasas. En interés de la tecnología de lavado, se da preferencia a los alquilsulfatos  $C_{12}-C_{16}$  y alquilsulfatos  $C_{12}-C_{15}$ , y también alquilsulfatos  $C_{14}-C_{15}$ . Los tensoactivos aniónicos adecuados también son 2,3-alquil sulfatos, que se preparan, por ejemplo, de acuerdo con Patentes de los Estados Unidos 3,234,258 o 5,075,041 y puede obtenerse como productos comerciales de Shell Oil Company bajo el nombre DAN®.

También son adecuados los monoésteres sulfúricos alcoholes etoxilados  $C_7-C_{21}$  de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 moles de óxido de etileno, como alcoholes  $C_9-C_{11}$  ramificados en 2-metilo con un promedio de 3,5 mol de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos  $C_{12}-C_{18}$  con 1 a 4 EO.

Otros tensoactivos aniónicos adecuados son también las sales de ácido alquilsulfosuccínico, que también se denominan sulfosuccinatos o ésteres sulfosuccínicos, y que son monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, Preferentemente alcoholes grasos y especialmente alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos comprenden radicales de alcohol graso  $C_8-C_{18}$  o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos comprenden un radical de alcohol graso que deriva de alcoholes grasos etoxilados. Se da preferencia particular a su vez a sulfosuccinatos cuyos radicales de alcohol graso derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución homóloga estrecha. Asimismo, también es posible usar ácido alquil(en)ilsuccínico con preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alquil(en)il o sales de los mismos.

Otros tensoactivos aniónicos adecuados son los alquil carboxilatos, por ejemplo, las sales de sodio de ácidos grasos saturados o insaturados, donde el radical alquilo del alquil carboxilato es preferentemente lineal.

En el contexto de la presente invención, el activador se selecciona preferentemente de alcoxilatos de alcohol graso, glucósidos de alquilo, carboxilatos de alquilo, alquibencenosulfonatos, alcanosulfonatos secundarios y sulfatos de alcohol graso, con mayor preferencia seleccionados de alcoxilatos de alcohol graso. Un ejemplo de un alcoxilato de alcohol graso preferido es (secundario)-poli(3-6)etoxilato  $C_6-C_{17}$ .

Se prefiere adicionalmente en el contexto de la presente invención usar un activador que tenga un valor (relativamente) alto de HLB (equilibrio hidrofílico-lipofílico). El activador tiene preferentemente un valor de HLB de 7 a 18, con mayor preferencia de 8 a 15 y especialmente preferentemente de 9 a 13.

Los activadores con un alto valor de HLB son preferentemente i) alcoxilatos de alcohol graso formados a partir de alcoholes secundarios o mezclas de alcoholes que tienen de 12 a 18 átomos de carbono y óxido de etileno u óxido de propileno, y ii) alquil glucósidos formados a partir de sacarosa y alcoholes grasos de  $C_8$  a  $C_{22}$ . Ejemplos de tales activadores son el Synperonic 87K disponible comercialmente de Croda GmbH, Herrenpfad-Süd 33, 41334 Nettetal, Alemania; Croduret 40 u otros aceites de ricino hidrogenados etoxilados (aceites de ricino) como Etocas 40 o Crodesta F110, todos de Croda.

En una realización adicional de la presente invención, se prefiere usar una mezcla de al menos dos activadores, al menos un activador que tenga un valor de HLB alto y al menos un activador con un valor de HLB bajo. El activador con un valor de HLB alto tiene preferentemente un valor de HLB de > 12 a 20, y el activador con un valor de HLB bajo tiene preferentemente un valor de HLB de 1 a 12. En esta realización, el activador con un alto valor de HLB y el activador con un bajo valor de HLB pueden estar presentes en cualquier relación deseada conocida por los expertos en la técnica. Preferentemente, en la mezcla, se usan del 20 al 50 % en peso de activador con un alto valor de HLB y del 50 al 80 % en peso de activador con un bajo valor de HLB. Además, preferentemente, esta relación de activador

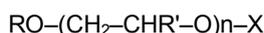
con alto valor de HLB a activador con bajo valor de HLB se ajusta de modo que el valor global de HLB sea de 7 a 18, con mayor preferencia de 8 a 15 y especialmente Preferentemente de 9 a 13.

En estas mezclas de al menos dos activadores, los activadores con un alto valor de HLB utilizados son preferentemente alquil glucósidos o polialquil glucósidos o polialquil oligoetileno óxido glucósido basado en sacarosa o sorbitán y alcoholes grasos de C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> tales como monoestearato de sorbitán de polietilenglicol o monoestearato de sorbitán de polioxietileno. Ejemplos de tales activadores son Crillet 1, Crillet 3 o Crodesta F160 disponibles en el mercado, todos que se obtienen de Croda. Los activadores utilizados con un bajo valor de HLB son preferentemente alquil glucósidos formados a partir de sacarosa o sorbitán y alcoholes grasos de C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> o ácidos grasos, tales como laurato de sorbitán o estearato de sorbitán. Ejemplos de tales activadores son Crill 1, Crill 3 o Crodesta F10 de Croda los cuales están disponibles comercialmente.

De acuerdo con la invención, la proporción de activador al polímero catiónico es preferentemente > 10: 100 [% en peso/% en peso], preferentemente 10,5 a 50: 100 [% en peso/% en peso], con mayor preferencia 11,5 a 20: 100 [% en peso/% en peso].

Los agentes estabilizantes adecuados son preferentemente emulsionantes tales como emulsionantes poliméricos. Los emulsionantes típicos son emulsionantes aniónicos, por ejemplo, laurilsulfato de sodio, tridecil éter sulfatos de sodio, sal de sodio de dioctilsulfosuccinato y sales de sodio de alquilaril poliéter sulfonatos; y emulsionantes no iónicos, por ejemplo alquilaril poliéter alcoholes y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno. El trioleato de sorbitán también es adecuado como emulsionante.

Los emulsionantes preferidos tienen la siguiente fórmula general:



en el que R es alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>,

R' es hidrógeno o metilo.

X es hidrógeno o SO<sub>3</sub>M,

M es hidrógeno o un metal alcalino, y

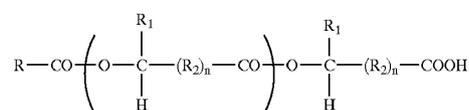
n es un número entero de 2 a 100.

Otros estabilizadores adecuados se describen, por ejemplo, en EP-A 172 025 o EP-A 172 724. Los estabilizadores preferidos son copolímeros de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere emplear más de 30 átomos de carbono, preferentemente más de 50 átomos de carbono que contienen cadenas hidrófobas. El empleo de dicho emulsionante como agente estabilizante da como resultado un aumento considerable del efecto estabilizador para las partículas de polímero hidrófilo dispersas en la fase continua hidrófoba. En general, se reivindican para ese propósito todos los emulsionantes o estabilizadores poliméricos que contienen más de 30 átomos de carbono, preferentemente más de 50 átomos de carbono en sus cadenas hidrófobas. Opcionalmente, esta cadena hidrófoba puede interrumpirse después de cada 6, se prefieren 10 o más átomos de carbono por otros átomos como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo o por grupos como carbonato, isocianato, carbamida, ésteres u otros en una cantidad que no cambian esencialmente el carácter hidrófobo de la cadena para obtener los bajos valores de HLB como se describe a continuación. La estructura en bloque, inserto o peine, preferentemente se basa en ácido polihidroxisteárico. En la estructura en bloque se prefieren los bloques AB o especialmente ABA. En la estructura en bloque ABA, el bloque A se basa preferentemente en ácido polihidroxisteárico y el bloque B en óxido de polialquileño.

La concentración preferida de estos agentes estabilizadores de la invención se encuentra entre 0,1 % y 10 %, preferentemente entre 1 % y 5 % en peso relacionado con el peso total del polímero catiónico.

Los emulsionantes poliméricos son con mayor preferencia copolímeros en bloque que tienen una fórmula general A-COO-B-OOC-A, en la que B es el residuo divalente de un polialquilenglicol soluble en agua y A es el residuo de un ácido monocarboxílico complejo soluble en aceite. Dichos emulsionantes poliméricos, así como también la preparación de los mismos, se divulgan en GB 2002400 y el documento WO9607689, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. Los emulsionantes, como se describe en GB2002400, son emulsionantes en los que A tiene un peso molecular de al menos 500 y es el residuo de un ácido monocarboxílico complejo soluble en aceite, es decir, un ácido graso. Estos ácidos monocarboxílicos complejos pueden estar representados por la fórmula general:



en la que

R es hidrógeno o un hidrocarburo monovalente o un grupo hidrocarbonado sustituido;

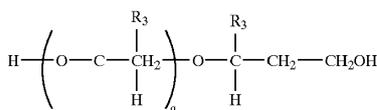
R1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente C1 a C24;

R2 es un grupo hidrocarbonado divalente de C1 a C24;

n es cero o 1;

5 z es un número entero de cero a 200;

Las unidades entre los corchetes en la fórmula 1 pueden ser todas iguales o pueden diferir con respecto a R1, R2 y n. La cantidad p normalmente no tendrá el mismo valor único para todas las moléculas del ácido complejo, pero se distribuirá estadísticamente alrededor de un valor promedio dentro del intervalo establecido, como es común en los materiales poliméricos. El componente polimérico B tiene un peso molecular de al menos 500 y es el residuo divalente de un polialquilenglicol soluble en agua que tiene la fórmula general



en el que

R3 es hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C3;

q es un número entero de 10 a 500;

15 Los emulsionantes más preferidos usados en la invención son, por ejemplo, dipolihidroxiestearato de PEG 30. Otro emulsionante similar para su uso con la invención son los copolímeros de bloque (A-B-A) de polietilenglicol y ácido polihidroxiesteárico con un peso molecular de aproximadamente 5000.

Además, el uso de estos copolímeros de bloque de tipo ABA conduce a emulsiones de agua en aceite que tienen una excelente estabilidad durante el almacenamiento, mejorando así la vida útil de dichas emulsiones. Las emulsiones de agua en aceite resultantes son estables y fluidas a bajas temperaturas, especialmente a 25 °C.

Los aceites adecuados de alto punto de ebullición son, por ejemplo, estearato de 2-etilhexilo y nafta pesada hidrogenada, y los aceites adecuados de bajo punto de ebullición son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos desaromatizados o aceites minerales de baja viscosidad.

25 En una realización preferente de la presente invención, la dispersión inversa comprende al menos un agente estabilizante en el que el agente estabilizante tiene una o más cadenas hidrófobas con más de 30 átomos de carbono, preferentemente más de 50 átomos de carbono, con mayor preferencia el agente estabilizante tiene un ABA Estructura de bloques basada en ácido polihidroxiesteárico como bloque A y óxido de polialquilenos como bloque B.

La presente invención se refiere además a un espesante o adyuvante de deposición que comprende al menos un polímero catiónico como se definió anteriormente o al menos una dispersión inversa como se definió anteriormente.

30 Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento para obtener un polímero catiónico como se definió anteriormente. En consecuencia, la presente invención también se refiere a un procedimiento para obtener un polímero catiónico que se obtiene por polimerización de

a) al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos un monómero no iónico (componente monomérico a),

35 b) al menos un reticulador (componente monomérico b),

c) opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena (componente monomérico c),

en el que el polímero catiónico tiene una distribución de peso molecular al menos bimodal con al menos un primer pico (P1) con un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 10$  Sved ( $10^{-12}$  s) y con al menos un segundo pico (P2) con un coeficiente de sedimentación promedio de  $\geq 10,000$  Sved ( $10^{-9}$  s) y Los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico son  $\geq 25$  % en peso con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.

40 y en el que la polimerización se lleva a cabo en dos etapas posteriores I) y II) con:

I) polimerización del componente monomérico a) y el componente monomérico b),

II) polimerización del componente monomérico a), opcionalmente el componente monomérico c) y en ausencia total o en presencia de  $<10$  ppm (con respecto a la cantidad total de polímero) del componente monomérico b),

en el que la etapa II) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa I) o la etapa I) se lleva a cabo después de que finaliza la polimerización de la etapa II) y en el que en la etapa II) se produce  $\geq 25\%$  en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.

- 5 Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo mediante una polimerización en emulsión, especialmente mediante una polimerización en emulsión inversa. También se prefiere que la polimerización en emulsión inversa continúe con destilación por medio de la tecnología de polímero de dispersión líquida.

La invención se ilustra de aquí en adelante por los ejemplos.

### **Ejemplos**

- 10 En los ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas:

#### **Monómeros**

ACM	Acrilamida
DMA3*MeCl	Cloruro de acrilato de 2-trimetilamoniumetilo o cloruro de 2-(acriloloxi) etil]trimetilamonio
DMAEMA*MeCl	Cloruro de metacrilato de 2-trimetilamoniumetilo
BEM	behenil-25 metacrilato
MBA	metilen-bis-acrilamida (reticulador)
TAAC	cloruro de tetraalilamonio (reticulador)
PETIA	tri/tetraacrilato de pentaeritritilo (reticulador)
TMPTA EOx	Trimetilolpropano tris (polietilenglicol éter) triacrilato (TMPTA EOx) (reticulador)
NaHP	hipofosfito de sodio (agente de transferencia de cadena)
C16EO25MAc	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -alcohol graso-(etilenglicol) <sub>25</sub> éter metacrilato

#### **Otros**

Dehymuls LE	PEG 30 dipolihidroxiestearato
Wako V 59	2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)
pphm	partes por cien partes de monómeros [que corresponde a (10 a la potencia de 4) multiplicado por (ppm con respecto a la cantidad total de polímero)]

### **15 Procedimientos generales de ensayo**

A menos que se indique de cualquier otra manera, los siguientes procedimientos de ensayo generales se utilizan en los ejemplos que siguen:

#### **Determinación de la viscosidad en medios acuosos.**

- 20 Con referencia a los procedimientos de acuerdo con DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019, se utiliza el viscosímetro Brookfield modelo DV II, a menos que se indique de cualquier otra manera en las siguientes tablas, a la velocidad de 10 o 60 revoluciones por minuto con el husillo especificado. 2, 3 o 6 para medir las viscosidades reportadas en mPas.

- 25 Determinación de la viscosidad a 25 °C del producto en solución acuosa al 1 % en peso (aproximadamente 50 % en peso de polímero activo). La viscosidad Brookfield se mide usando un Brookfield DVII equipado con un husillo 3 a 10 rpm. El ensayo se realiza en agua desionizada a 25 °C. La viscosidad inicial se define como la viscosidad Brookfield medida dentro de los 35 minutos posteriores a la obtención de la muestra.

- 30 Determinación de la viscosidad a 25 °C de una solución acuosa que contiene 0,4 % en peso de producto (aproximadamente 50 % en peso de polímero activo) y 100 ppm de cloruro de calcio. La viscosidad de Brookfield se mide utilizando un Brookfield DVII, equipado con un husillo 2 a 60 rpm. La prueba se realiza en una solución de cloruro de calcio de 100 ppm en agua desionizada a 25 °C. La viscosidad inicial se define como la viscosidad Brookfield medida dentro de las 2 horas posteriores a la obtención de la muestra.

#### **Evaluación de la estabilidad de la viscosidad de fase y Brookfield**

La viscosidad Brookfield se mide usando un viscosímetro Brookfield DV-E equipado con un husillo LV2 a 60 RPM. El ensayo se realiza de acuerdo con las instrucciones del instrumento. La viscosidad inicial se define como la viscosidad

Brookfield medida dentro de las 24 horas posteriores a la obtención de la muestra. Las muestras se almacenan en frascos de vidrio con tapa de rosca y se envejecen sin perturbaciones a una temperatura ambiente mantenida a 35 °C. La estabilidad física se evalúa mediante la observación visual del producto en el frasco de vidrio no perturbado. Los productos se consideran estables cuando no se observa una capa transparente en el fondo del frasco. Los productos se consideran inestables cuando se observa una capa transparente en el fondo del frasco. La viscosidad Brookfield de la muestra envejecida se mide después de inclinar la jarra a mano para homogeneizar la muestra.

#### Determinación de la pendiente de viscosidad

El agua acidificada se prepara gravimétricamente agregando aproximadamente 0,1 ppm de ácido clorhídrico al agua desionizada. Se preparan una serie de soluciones acuosas de polímeros para abarcar logarítmicamente entre 0,01 y 1 por ciento en peso de polímero del polímero en dicha agua ácida. Cada solución de solvente polimérico se prepara gravimétricamente mezclando el polímero y el solvente con un SpeedMixer DAC 150 FVZ-K (fabricado por FlackTek Inc. de Landrum, Carolina del Sur) durante 1 minuto a 2.500 RPM en una taza Max 60 o Max 100 porcentaje en peso de polímero objetivo de la solución de polímero acuoso. La viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento de cada solución de solvente polimérico se mide a 40 velocidades de cizallamiento diferentes usando un reómetro Anton Paar con un cabezal de medición DSR 301 y una geometría de cilindro concéntrico. El diferencial de tiempo para cada medición es logarítmico en el intervalo de 180 y 10 segundos y el rango de velocidad de cizallamiento para las mediciones es de 0,001 a 500 1/s (mediciones tomadas desde la velocidad de cizallamiento baja hasta la velocidad de cizallamiento alta).

Las viscosidades de 0,2 Pa y mayores a una velocidad de cizallamiento de 0,01 1/s en función del porcentaje en peso de polímero de la solución acuosa de solvente polimérico se ajustaron usando la ecuación  $Y = bX^a$  en el que X era la concentración de polímero en la solución de polímero solvente, Y era la viscosidad de la solución de polímero solvente, b era la viscosidad de la solución de polímero solvente extrapolado cuando X se extrapolaba al uno por ciento en peso y el exponente a es el poder de escalado de la viscosidad de la concentración de polímero, aquí definido como la pendiente de la viscosidad, sobre el rango de concentración de polímero donde el exponente a es el valor más alto.

Uso de los polímeros de la invención en la formulación estándar de suavizantes de telas

W3: Preparación de un metosulfato de éster de ácido graso de metiltris (hidroxietil) amonio ditallow, parcialmente hidrogenado, suavizante de telas (contenido activo 5,5 %)

La formulación del suavizante de telas tiene un pH de 2,7 y comprende 5,5 % en peso de metiltris(hidroxietil)amonio ditallow éster de ácido graso metosulfato (parcialmente hidrogenado) y 94,5 % en peso de agua desmineralizada.

Adición de 1 % en peso de dispersión (aproximadamente 50 % en peso de polímero activo) a las formulaciones de suavizante de telas W3.

El espesante se agrega gradualmente a la formulación de suavizante de telas particular a temperatura ambiente y se agita hasta que la formulación sea homogénea.

La viscosidad Brookfield se mide 2 horas después de la preparación usando el viscosímetro Brookfield modelo DV II a la velocidad de 10 revoluciones por minuto con el husillo especificado no.6 informado en mPas. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

#### Determinación de las partes solubles e insolubles del polímero utilizando la ultracentrifuga analítica (AUC)

Preparación de la muestra: la muestra se diluyó con agua destilada a 2 g/l de polímero y se agitó con agitador magnético durante la noche. Después de eso, esta solución se diluyó a 1 g/l usando una solución de NaNO<sub>3</sub> 0,2 M ajustada a pH 4 por HCL. La solución resultante (1 g/l de polímero, NaNO<sub>3</sub> 0,1 M, pH 4) se equilibró agitando durante 2 horas.

Las corridas de velocidad de sedimentación se registraron utilizando un Beckman Optima XL-I (Beckman Instruments, Palo Alto, EE. UU.) con sistema de detección óptica de interferencia (longitud de onda de 675 nm). La velocidad de centrifugación se varió entre 1000 rpm y 45.000 rpm.

El coeficiente de sedimentación, definido como un valor medio para cada fracción, también denominado "coeficiente de sedimentación promedio" y la concentración de una fracción de sedimentación se determinaron usando un software de análisis estándar (SEDFIT) usando la densidad y la viscosidad del solvente, y un Incremento del índice de refracción del polímero. El coeficiente de sedimentación está en unidades de Sved (1 Sved = 10<sup>-13</sup> segundos). La desviación estándar para la determinación de la fracción en peso y los coeficientes de sedimentación de los polímeros hinchables en agua solubles en agua y entrecruzados es del 3 %, 10 % y hasta el 30 %, respectivamente. El porcentaje en peso de polímero soluble se basa en el valor de AUC.

#### Determinación del peso molecular de la parte soluble de los polímeros utilizando el Fraccionamiento analítico de flujo de campo (FFF)

Preparación de la muestra: la muestra se diluyó con agua destilada a 2 g/l de polímero y se agitó con agitador magnético durante la noche. Después de eso, esta solución se diluyó a 1 g/l usando una solución de NaNO<sub>3</sub> 0,2 M ajustada a pH 4 por HCL. La solución resultante (1 g/l de polímero, NaNO<sub>3</sub> 0,1 M, pH 4) se equilibró agitando durante 2 horas. Para eliminar las partículas de gel y el aceite, esta muestra se centrifugó a 10.000 rpm durante 20 horas. La fase intermedia clara se sacó para el análisis con Fraccionamiento de flujo de campo.

Equipos FFF y parámetros de medición: Eclipse AF4 (Wyatt) equipado con detector de dispersión de luz láser Heleos 2 y detector de concentración (índice de refracción) RI Optilab T-Rex., Canal de separación largo con espaciador W 350 μm, flujo de inyección: 0,15 ml/min, tiempo de enfoque: 3 min, membrana: Millipore reg. celulosa con umbral de peso molecular 10kD. Se usó un valor dn/dc de 0,14 ml/g para la evaluación de los datos de dispersión de luz (modelo Zimm). En el caso de que la muestra todavía contenga los rastros de microgel, esta señal no se incluyó en el intervalo de evaluación.

#### Procedimiento de preparación de muestras de tela y tela

Las telas se evalúan en condiciones de lavado NA de carga superior utilizando lavadoras Kenmore FS 600 y/o de la serie 80. Las lavadoras se establecen en: Temperatura de lavado/enjuague de 32 °C/15 °C, dureza de 6 gpg, ciclo normal y carga media (64 litros). Los paquetes de tela consisten en 2,5 kilogramos de tela limpia que consiste de 100 % algodón. Las muestras de prueba se incluyen con este paquete y comprenden toallas de felpa Euro Touch 100 % algodón (compradas en Standard Textile, Inc. Cincinnati, OH). Los paquetes se lavan de acuerdo con el procedimiento de preparación-lavado y diseño de la tela antes de ejecutar la prueba. Se agrega detergente líquido Tide Free (1x dosis recomendada) debajo de la superficie del agua después de que la máquina esté al menos medio llena. Una vez que el agua deja de fluir y la lavadora comienza a agitarse, se agrega el paquete de tela limpia. Cuando la máquina está casi llena de agua para el enjuague, y antes de que comience la agitación, la composición de cuidado de la tela se de prueba se agrega lentamente (1x dosis), asegurando que ninguna de las composiciones de cuidado de la tela de prueba entre en contacto directo con las muestras de prueba o el paquete de tela. Cuando se completa el ciclo de lavado/enjuague, cada paquete de tela húmeda se transfiere a una secadora correspondiente. La secadora utilizada es una secadora de la serie comercial Maytag (o equivalente), con el temporizador configurado durante 55 minutos en la configuración de algodón/calor alto/secado programado. Este procedimiento se repite por un total de tres (3) ciclos completos de lavado-secado. Después del tercer ciclo de secado y una vez que la secadora se detiene, se retiran 12 toallas de felpa de cada paquete de tela para el análisis de deposición activa. Después, las telas se colocan en una sala de clasificación con temperatura/humedad relativa controlada constante (21 °C, 50 % de humedad relativa) durante 12-24 horas y después se clasifican de acuerdo a la suavidad y/o deposición activa.

El procedimiento de preparación-lavado y diseño de la tela incluye lavar el paquete de tela limpia (2,5 kg de tela que comprende 100 % algodón), incluidas las muestras de prueba de toallas de felpa EuroTouch 100 % algodón durante 5 ciclos consecutivos de lavado seguidos de un ciclo de secado. El detergente líquido de alta eficiencia (HE) AATCC (Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles) se usa para lavar/reducir las muestras de tela de prueba y limpiar el paquete de telas (1x dosis recomendada por ciclo de lavado). Las condiciones de lavado son como sigue a continuación: Lavadoras Kenmore FS 600 y/u 80 series (o equivalentes), configuradas en: Temperatura de lavado/enjuague de 48 °C/48 °C, dureza del agua igual a 0 gpg, ciclo de lavado normal y carga de tamaño mediano (64 litros). El temporizador de la secadora se establece durante 55 minutos en la configuración de secado de algodón/alto/temporizado.

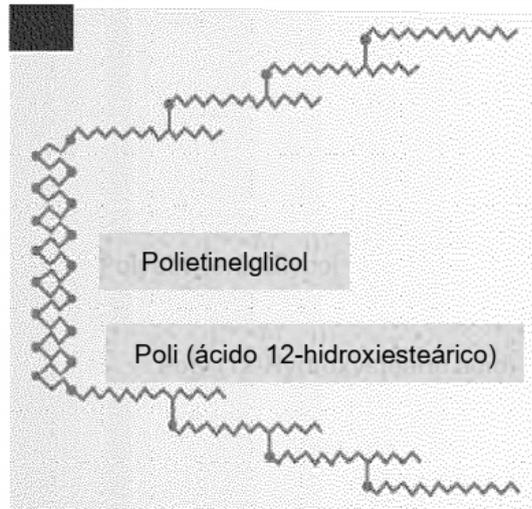
#### Procedimiento de medición de silicona

Se extrae silicona de aproximadamente 0,5 gramos de tela (previamente tratada de acuerdo con el procedimiento de tratamiento de muestras de tela) con 12 ml de ya sea 50:50 tolueno:metilisobutilcetona o 15:85 etanol:metilisobutilcetona en viales de centelleo de 20 ml. Los viales se agitan en un vórtex pulsado durante 30 minutos. La silicona en el extracto se cuantifica utilizando espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los estándares de calibración de ICP de concentración de silicona conocida se hacen usando el mismo tipo de materia prima de silicona o uno estructuralmente comparable que los productos que se prueban. El intervalo de trabajo del procedimiento es 8-2.300 μg de silicona por gramo de tela. Las concentraciones superiores a 2.300 μg de silicona por gramo de tela pueden evaluarse mediante dilución posterior. El índice de eficiencia de deposición de silicona se determina calculando como un porcentaje, cuánta silicona se recupera, a través de la técnica de medición mencionada anteriormente, con respecto a cuánto se entrega a través de los ejemplos de formulación. El análisis se realiza en toallas de felpa (toalla EuroSoft, obtenidas de Standard Textile, Inc, Cincinnati, OH) tratadas de acuerdo con el procedimiento de lavado descrito en la presente memoria.

#### Agentes estabilizantes utilizados en los ejemplos

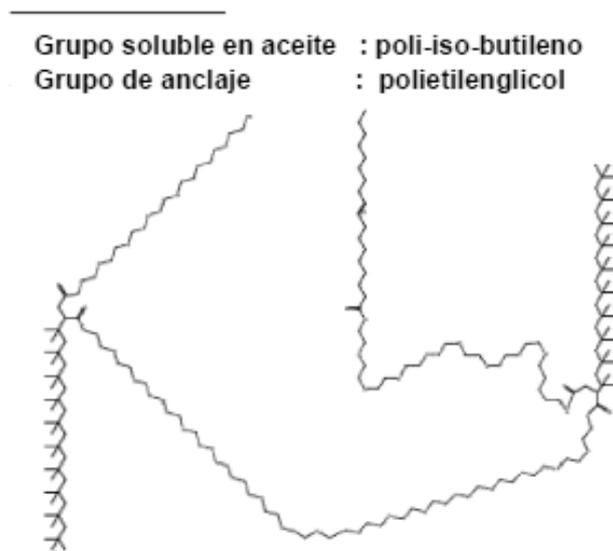
Agente estabilizante A (copolímero en bloque no iónico): Poligliceril-dipolihiidroxiestearato con CAS-Nr. 144470-58-6

El agente estabilizador B es un copolímero en bloque ABA no iónico con un peso molecular de aproximadamente 5.000 g/mol, y un valor de equilibrio lipofílico hidrófobo (HLB) de 5 a 6, en el que el bloque A se basa en ácido polihiidroxiesteárico y el bloque B en óxido de polialquileno.



Agente estabilizante C (copolímero en bloque no iónico, Dehymuls LE): Dipolhidroxiestearato de PEG-30, con CAS-Nr. 70142-34-6

5 Agente estabilizante D (copolímero en bloque no iónico): Alcyd Polietilenglicol Tensioactivo estabilizador de poliisobuteno con HLB 5-7



**Ejemplo comparativo 1 (CE1)**

**Síntesis del polímero catiónico**

Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

- 10 1,23 g (0,5 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,
- 0,7 g (0,29 pphm) de una solución acuosa de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,
- 43,78 g (17,85 pphm) de agua,
- 29,56 g (0,12 pphm) de metilen-bis-acrilamida (solución acuosa al 1 %),
- 8,0 g (0,02 pphm) de hipofosfito de sodio (solución acuosa al 5 %), y
- 15 326,66 g (100,0 pphm) de cloruro de metilo cuaternizado dimetilaminoetilmetacrilato.

Se prepara una fase oleosa mezclando los siguientes componentes:

8,0 g (2,45 pphm) de tri-oleato de sorbitán (75 % en hidrocarburo alifático desaromatizado) punto entre 160 °C y 190 °C.

67,8 g (5,22 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico): (18,87 % en solvente)

5 151,29 g (61,75 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

60,2 g (24,57 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

10 Las dos fases se mezclan en una proporción de 41,8 partes de fase oleosa a 58,2 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario por etapas, lo que supone un aumento de temperatura de 2 °C/min.

15 Una vez que se alcanza la isoterma, un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS:13472-08-7) se agrega en dos etapas (el segundo paso después de 45 minutos) y la emulsión se mantiene a 85 °C durante 75 minutos.

La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos poliméricos.

20 A este producto se le adicionan 34,3 g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso [alcohol C6-C17(secundario)poli(3-6)etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli(óxido de etileno)], (CAS No. 84133-50-6)

### Ejemplo comparativo 2 (CE2)

#### Síntesis del polímero catiónico

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero catiónico adecuado.

25 Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

1,88 g (0,5 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,

1,07 g 0,29 pphm) de una solución acuosa de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,

220,37 g (58,77 pphm) de agua,

3,75 g (0,01 pphm) de metilen-bis-acrilamida (solución acuosa al 1 %),

30 0,75 g (0,2 pphm) de ácido fórmico

281,25 g (60,0 pphm) de cloruro de metilo cuaternizado dimetilaminoetilacrilato (DMA3\*MeCl 80 % solución acuosa), y

300,00 g (40,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %).

Se prepara una fase oleosa mezclando los siguientes componentes:

35 12,245 g (2,45 pphm) de tri-oleato de sorbitán (75 % en hidrocarburo alifático desaromatizado) punto entre 160 °C y 190 °C.

103.825 g (5.22 pphm) de un estabilizador polimérico, copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico (18.87 % en solvente)

259,14 g (69,1 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

40 99,97 g (26,66 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

45 Las dos fases se mezclan en una proporción de 37 partes de fase oleosa a 63 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. Se añaden 0,21 g (0,056 pphm) de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y la emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

5 La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario por etapas, lo que supone un aumento de temperatura de 2 °C/min. Una vez completada la isoterma, la emulsión se mantuvo a 85 °C durante 60 minutos. Después se inicia la reducción de monómero residual con 72,7 g (0,25 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (1,29 % en solvente) y 82,2 g (0,25 pphm) de metabisulfito de sodio (1,14 % en emulsión) (3 horas de tiempo de alimentación).

La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final, es decir, una dispersión que contiene 50 % de sólidos poliméricos.

10 A este producto se le adicionan 52,5 g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso [alcohol C6–C17(secundario)poli(3–6)etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli(óxido de etileno)], (CAS No. 84133–50–6).

### Ejemplo comparativo 3 (CE3)

Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

- 2,26 g (0,5 pphm) de ácido cítrico–1–hidrato,
- 2,25 g (0,2 pphm) de una solución acuosa (40 %) de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,
- 15 170,55 g (37,90 pphm) de agua,
- 9,00 g (0,10 pphm) de cloruro de tetraalilamonio (TAAC) (solución acuosa al 5 %) –0,90 g (0,2 pphm) de ácido fórmico
- 337,5 g (60,0 pphm) de dimetilaminoetilacrilato de cloruro de metilo cuaternizado (solución acuosa de DMA3\*MeCl80 %), y
- 20 360,00 g (40,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %).

Se prepara una fase oleosa mezclando los siguientes componentes:

- 73,47 g (2,45 pphm) de agente estabilizante B (15 % en solvente) como tensioactivo estabilizante,
- 124,58 g (5,22 pphm) de un estabilizador polimérico copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico (18,87 % en solvente),
- 25 354,15 g (78,7 pphm) de estearato de 2–etilhexilo, y
- 111,65 g (24,81 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

30 Las dos fases se mezclan en una proporción de 43 partes de fase oleosa a 57 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. Se añaden 0,11 g (0,025 pphm) de 2,2–azobis(2–metilbutironitrilo) y la emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

35 La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario (una inyección: 2,25 g (1 % en solvente/0,005pphm)) paso a paso, lo que supone un aumento de temperatura de 1,5 °C/min. Una vez completada la isoterma, la emulsión se mantuvo a 85 °C durante 60 minutos. Después se inicia la reducción de monómero residual con 18,25 g (0,25 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (6,16 % en solvente) y 21,56 g (0,25 pphm) de metabisulfito de sodio (5,22 % en emulsión) (1,5 horas de tiempo de alimentación).

La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final, es decir, una dispersión que contiene 50 % de sólidos poliméricos.

40 A este producto se le agrega 63,0g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso[alcohol C6–C17(secundario)poli(3–6)etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli(óxido de etileno)], (CAS No. 84133–50–6)

### Ejemplo comparativo 4 (CE4)

Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

- 2,26 g (0,5 pphm) de ácido cítrico–1–hidrato,
- 45 2,25 g (0,2 pphm) de una solución acuosa (40 %) de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,
- 170,55 g (37,90 pphm) de agua,

9,00 g (0,10 pphm) de triacrilato de trimetilolpropano tris (éter de polietilenglicol) (TMPTA EOx) (solución acuosa al 5 %)

0,90 g (0,2 pphm) de ácido fórmico

5 337,50 g (60,0 pphm) de dimetilaminoetilacrilato de cloruro de metilo cuaternizado (solución acuosa de DMA3\*MeCl80 %), y

360,00 g (40,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %).

Se prepara una fase oleosa mezclando los siguientes componentes:

10 73,47 g (2,45 pphm) de agente estabilizador B (15 % en solvente) como tensioactivo estabilizante, 124,58 g (5,22 pphm) de un estabilizador polimérico copolímero de metacrilato de estearilo-ácido metacrílico (18,87 % en solvente),

354,15 g (78,7 pphm) de estearato de 2-ethylhexilo, y

111,65 g (24,81 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

15 Las dos fases se mezclan en una proporción de 43 partes de fase oleosa a 57 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. Se añaden 0,11 g (0,025 pphm) de 2,2-azobis (2-metilbutironitrilo) y la emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

20 La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario (una inyección: 2,25 g (1 % en solvente/0,005pphm) por etapas, lo que supone un aumento de temperatura de 1,5 °C/min. Una vez completada la isoterma, la emulsión se mantuvo a 85 °C durante 60 minutos. Después se inicia la reducción de monómero residual con 18,25 g (0,25 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (6,16 % en solvente) y 21,56 g (0,25 pphm) de metabisulfito de sodio (5,22 % en emulsión) (1,5 horas de tiempo de alimentación).

25 La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final, es decir, una dispersión que contiene 50 % de sólidos poliméricos.

A este producto se le agrega 63,0g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso[alcohol C6-C17(secundario)poli(3-6)etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli(óxido de etileno)], (CAS No. 84133-50-6)

### Ejemplo 1

Síntesis del polímero catiónico

30 Se prepara una fase acuosa (1) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

1,41 g (0,31 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,

1,34 g (0,12 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,

135,71 g (30,16 pphm) de agua,

210,94 g (37,5 pphm) de cloruro de metilo cuaternizado dimetilaminoetilacrilato (solución acuosa al 80 %),

35 225,00 g (25,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

3,55 g (0,0394 pphm) de tri/tetraacrilato de pentaeritrilo (solución al 5 % en propilenglicol)

Se prepara una fase oleosa (1) mezclando los siguientes componentes:

45,90 g (1,53 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30, Dehymuls LE, (15 % en solvente).

40 77,89 g (3,27 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico): (18,87 % en solvente)

210,71 g (46,83 pphm) de estearato de 2-ethylhexilo, y

50,76 g (11,28 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

45 Las dos fases (1) se mezclan en una proporción de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a

un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario por etapas, de modo que se produce un aumento de temperatura de 1,5 °C/min.

- 5 Después de que se alcanza la máxima temperatura 3,65 g (0,05pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 4,31 g (0,05pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) se alimentan simultáneamente durante 15 minutos (durante la alimentación ir a 85 °C).

0,90 g (0,2 pphm) de un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se añadió al reactor [con la fase acuosa/aceitosa polimerizada (1)] y se agitó durante 5 minutos a 85 °C.

- 10 Después, la siguiente mezcla de fase acuosa/oleosa (2) se alimenta de forma continua durante 60 minutos.

Se prepara una fase acuosa (2) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

0,86 g (0,19 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,

0,80 g (0,07 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,

86,18 g (19,15 pphm) de agua,

- 15 126,56 g (22,5 pphm) de cloruro de metilo cuaternizado dimetilaminoetilacrilato (solución acuosa al 80 %),

135,00 g (15,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

3,57 g (0,675pphm) de ácido fórmico (solución acuosa al 85 %)

Se prepara una fase oleosa (2) mezclando los siguientes componentes:

55,20 g (1,84 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30, Dehymuls LE, (15 % en solvente).

- 20 48,51 g (2,03 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico): (18,87 % en solvente)

130,59 g (29,02 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

6,98 g (1,55 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

- 25 Las dos fases (2) se mezclan en una proporción de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro.

Después de alimentar la mezcla de la fase acuosa/oleosa (2) mantener durante 30 min. a 85 °C.

- 30 Después se alimentan con 14,62 g (0,2 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y se alimentan simultáneamente 17,25g (0,2 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) durante 90 minutos (quim. deso.)

Después de la desodoración química (quim. Deso.), Un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se agrega en un solo paso y la emulsión se mantiene a 85 °C durante 60 minutos.

La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos poliméricos.

- 35 A este producto se le adicionan 63,00 g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso [alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub>(secundario)poli (3-6) etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli (óxido de etileno)], (CAS No. 84133-50-6) y 27,00 g (1,5 pphm) de ácido cítrico (solución acuosa al 25 %).

Los Ejemplos 1,1, 5,1, 5,2, 5,3 y 9,1 en la Tabla 1 se preparan de acuerdo con el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el Ejemplo 1.

#### 40 **Ejemplo 2**

Síntesis del polímero catiónico

Se prepara una fase acuosa (1) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

1,13 g (0,25 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,

## ES 2 770 765 T3

1,07 g (0,095 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,  
108,25 g (24,06 pphm) de agua,  
168,75 g (30,0 pphm) de dimetilaminoetilacrilato cuaternizado de cloruro de metilo (solución acuosa al 80 %),  
180,00 g (20,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

5 3,55 g (0,0394 pphm) de tri/tetraacrilato de pentaeritrito (solución al 5 % en propilenglicol)

Se prepara una fase oleosa (1) mezclando los siguientes componentes:

36,75 g (1,23 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30, Dehymuls LE, (15 % en solvente).

62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico):  
(18,87 % en solvente)

10 168,57 g (37,46 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

40,61 g (9,03 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

15 Las dos fases (1) se mezclan en una proporción de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario por etapas, de modo que se produce un aumento de temperatura de 1,5 °C/min.

20 Después de que se alcanza la temperatura máxima 3,65 g (0,05 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 4,31 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (5,24 % de la emulsión) se alimentan simultáneamente durante 15 minutos (durante la alimentación ir a 85 °C).

0,90 g (0,20 pphm) de un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se añadió al reactor [con la fase acuosa/aceitosa polimerizada (1)] y se agitó durante 5 minutos a 85 °C.

Después, la siguiente mezcla de fase acuosa/oleosa (2) se alimenta de forma continua durante 90 minutos.

25 Se prepara una fase acuosa (2) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

1,13 g (0,25 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,

1,07 g (0,095 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,

109,17 g (24,26 pphm) de agua,

168,75 g (30,0 pphm) de dimetilaminoetilacrilato cuaternizado de cloruro de metilo (solución acuosa al 80 %),

30 180,00 g (20,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

4,76 g (0,90 pphm) de ácido fórmico (solución acuosa al 85 %)

Se prepara una fase oleosa (2) mezclando los siguientes componentes:

73,50 g (2,45 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30, Dehymuls LE, (15 % en solvente).

35 62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico):  
(18,87 % en solvente)

174,08 g (38,69 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

0,05 g (0,01 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

40 Las dos fases (2) se mezclan en una proporción de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro.

Después de alimentar la mezcla de la fase acuosa/oleosa (2) mantener durante 30 min. a 85 °C.

Después se alimentan simultáneamente 14,62 g (0,2 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 17,25 g (0,2 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) durante 90 minutos (quím. deso.).

Después de la quím. deso. un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se agrega en un solo paso y la emulsión se mantiene a 85 °C durante 60 minutos.

- 5 La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos poliméricos.

A este producto se le adicionan 63,00 g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso [alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub>(secundario)poli(3-6)etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli (óxido de etileno)], (CAS No. 84133-50-6) y 27,00 g (1,5 pphm) de ácido cítrico (solución acuosa al 25 %).

### 10 Ejemplo 3

Síntesis del polímero catiónico

Se prepara una fase acuosa (1) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

- 0,20 g (0,05 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,  
 0,19 g (0,02 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,  
 15 28,21 g (7,05 pphm) de agua,  
 30,00 g (6,00 pphm) de dimetilaminoetilacrilato cuaternizado de cloruro de metilo (solución acuosa al 80 %),  
 32,00 g (4,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),  
 3,15 g (0,0394 pphm) de tri/tetraacrilato de pentaeritrito (solución al 5 % en propilenglicol)

Se prepara una fase oleosa (1) mezclando los siguientes componentes:

- 20 6,53 g (0,25 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30 (15 % en solvente).  
 11,02 g (0,52 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico): (18,87 % en solvente)  
 29,96 g (7,49 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y  
 25 14,72 g (3,68 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

Las dos fases (1) se mezclan en una proporción de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

- 30 La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario por etapas, de modo que se produce un aumento de temperatura de 1,5 °C/min.

Después de que se alcanza la temperatura máxima 3,25 g (0,05 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 3,83 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (5,24 % de la emulsión) se alimentan simultáneamente durante 15 minutos (durante la alimentación ir a 85 °C).

- 35 1,80 g (0,45pphm) de un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se añadió al reactor [con la fase acuosa/aceitosa polimerizada (1)] y se agitó durante 5 minutos a 85 °C.

Después, la siguiente mezcla de fase acuosa/oleosa (2) se alimenta de forma continua durante 120 minutos.

Se prepara una fase acuosa (2) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

- 1,80 g (0,45 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,  
 40 1,70 g (0,17 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,  
 274,44 g (68,61 pphm) de agua,  
 270,00 g (54,0 pphm) de dimetilaminoetilacrilato cuaternizado de cloruro de metilo (solución acuosa al 80 %),  
 288,00 g (36,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

## ES 2 770 765 T3

7,62 g (1,62 pphm) de ácido fórmico (solución acuosa al 85 %)

Se prepara una fase oleosa (2) mezclando los siguientes componentes:

117,60 g (4,41 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30 (15 % en solvente).

5 99,63 g (4,7 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico): (18,87 % en solvente)

269,72 g (67,43 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

74,64 g (18,66 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

10 Las dos fases (2) se mezclan en una proporción de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro.

Después de alimentar la mezcla de la fase acuosa/oleosa (2) mantener durante 30 min. a 85 °C.

Después se alimentan simultáneamente 12,99 g (0,2 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 15,33 g (0,2 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) durante 90 minutos (quím. deso.).

15 Después de la quím. deso. un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se agrega en un solo paso y la emulsión se mantiene a 85 °C durante 60 minutos.

La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos poliméricos.

20 A este producto se le adicionan 56,00 g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso [alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub>(secundario)poli(3-6)etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli (óxido de etileno)], (CAS No. 84133-50-6) y 24,00 g (1,5 pphm) de ácido cítrico (solución acuosa al 25 %).

### Ejemplo 4

Síntesis del polímero catiónico

Se prepara una fase acuosa (1) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

25 1,13 g (0,25 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,

1,07 g (0,095 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,

108,25 g (24,06 pphm) de agua,

168,75 g (30,0 pphm) de dimetilaminoetilacrilato cuaternizado de cloruro de metilo (solución acuosa al 80 %),

180,00 g (20,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

30 3,55 g (0,0394 pphm) de tri/tetraacrilato de pentaeritrito (solución al 5 % en propilenglicol)

Se prepara una fase oleosa (1) mezclando los siguientes componentes:

36,75 g (1,23 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30 (15 % en solvente).

62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico): (18,87 % en solvente)

35 168,57 g (37,46 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

40,61 g (9,03 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

40 Las dos fases (1) se mezclan en una proporción de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

La polimerización se efectúa mediante la adición de una pareja redox de metabisulfito de sodio e hidroperóxido de butilo terciario por etapas, de modo que se produce un aumento de temperatura de 1,5 °C/min.

## ES 2 770 765 T3

Después de que se alcanza la temperatura máxima 3,65 g (0,05 pphm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 4,31 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (5,24 % de la emulsión) se alimentan simultáneamente durante 15 minutos (durante la alimentación ir a 85 °C).

5 Después, la siguiente mezcla de fase acuosa/aceitosa (2) se agrega al reactor y se agita durante 30 min., Durante este tiempo, vaya a 85 °C.

Se prepara una fase acuosa (2) de componentes solubles en agua mezclando los siguientes componentes:

1,13 g (0,25 pphm) de ácido cítrico-1-hidrato,

1,07 g (0,095 pphm) de una solución acuosa al 40 % de pentasódico dietilentriaminopentaacetato,

109,17 g (24,26 pphm) de agua,

10 168,75 g (30,0 pphm) de dimetilaminoetilacrilato cuaternizado de cloruro de metilo (solución acuosa al 80 %),

180,00 g (20,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

4,76 g (0,90 pphm) de ácido fórmico (solución acuosa al 85 %)

Se prepara una fase oleosa (2) mezclando los siguientes componentes:

73,50 g (2,45 pphm) de dipolihidroxiestearato de PEG 30 (15 % en solvente).

15 62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico): (18,87 % en solvente)

174,08 g (38,69 pphm) de estearato de 2-etilhexilo, y

0,05 g (0,01 pphm) de solvente hidrocarbonado desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

20 Las dos fases (2) se mezclan (modo discontinuo) en una relación de 40 partes de fase oleosa a 60 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento para formar una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite resultante se transfiere a un reactor equipado con tubo de nitrógeno, agitador y termómetro.

Después de agregar la mezcla de fase acuosa/oleosa (2) al reactor y agitar durante 30 minutos,

14,62 g (0,2 ppm) de hidroperóxido de butilo terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 17,25 g (0,2 ppm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) se alimentan simultáneamente durante 120 minutos (polím./quím. deso.).

25 Después de polím./quím. deso. 0,11 g (0,025pphm) de un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se agrega en un solo paso y la emulsión se mantiene a 85 °C durante 60 minutos.

La destilación al vacío se lleva a cabo para eliminar el agua y el solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos poliméricos.

30 A este producto se le adicionan 63,00 g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso [alcoholC<sub>6</sub>-C<sub>17</sub>(secundario)poli(3-6)etoxilato: 97 % de alcohol secundario etoxilato + 3 % de poli (óxido de etileno)], (CAS No. 84133-50-6) y 27,00 g (1,5 pphm) de ácido cítrico (solución acuosa al 25 %).

Los Ejemplos 6,1, 6,2, 7,1, 8,1 y 10,1 en la Tabla 1 se preparan de acuerdo con el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el Ejemplo 4.

35

**Tabla 1: Resumen de todos los ejemplos**

Ejemplo	Relación % en peso paso I/paso II	PETIA ppm/polímero	% de ácido fórmico/polímero	Hipofosfito de sodio %/polímero	Dehymuls LE %/polímero	Wako V 59 %/polímero	Condiciones de procedimiento para componentes poliméricos solubles en agua.
CE1	100:0	MBA 1200		0,020	Trioleato de sorbitano 2,45		

ES 2 770 765 T3

Ejemplo	Relación % en peso paso I/paso II	PETIA ppm/polímero	% de ácido fórmico/polímero	Hipofosfito de sodio %/polímero	Dehymuls LE %/polímero	Wako V 59 %/polímero	Condiciones de procedimiento para componentes poliméricos solubles en agua.
CE2	100:0	MBA 100	0,200		Trioleato de sorbitano 2,45		
CE3	100:0	TAAC 1000	0,200		2,45		
CE4	100:0	TMPTA 1000	0,200		2,45		
1	62.5:37.5	394	0,675		3,37	0,20	alimentación continua
1.1	62.5:37.5	394	0,675		2,45	0,20	alimentación continua
2	50:50	394	0,900		3,68	0,2	alimentación continua
3	10:90	394	1,620		4,66	0,45	alimentación continua
4	50:50	394	0,900		3,68		lote
5.1	70:30	394	0,540		3,20	0,20	alimentación continua
5.2	70:30	394		0,022	3,19	0,20	alimentación continua
5.3	70:30	394		0,0241	3,19	0,20	alimentación continua
6.1	70:30	394	0,540		3,20		lote
6.2	70:30	394		0,0241	3,19		lote
7.1	70:30	394		0,022	3,19		lote
8.1	62.5:37.5	394	0,675		2,457		lote
9.1	56:44	394	0,988		3,53	0,22	alimentación continua
10.1	56:44	394	0,988		3,53		lote

En los ejemplos anteriores, los componentes individuales como se menciona en la primera línea de la tabla 1 solo se emplean dentro de esos ejemplos, que contienen un valor dentro del cuadro respectivo. En caso de que se use un componente diferente, las abreviaturas respectivas se mencionan adicionalmente en el cuadro respectivo.

Tabla 2: Caracterización de ejemplos de la tabla 1

Ejemplo	Contenido Sólido (%)	Viscosidad (mPa*s) del producto al 1 % en agua desionizada medida después de 30 min. a temperatura ambiente	Coefficiente de sedimentación para el componente polimérico soluble en agua P1 (Sved)	Coefficiente de sedimentación para el componente polimérico soluble en agua P1.1 (Sved)	Coefficiente de sedimentación para el componente polimérico soluble en agua P1.2 (Sved)	Coefficiente de sedimentación para el componente polimérico soluble en agua P1.3 (Sved)	% en peso para el componente polimérico soluble en agua (%)	Peso molecular del componente polimérico soluble en agua P1.1 (g/mol)	Peso molecular del componente polimérico soluble en agua P1.2 (g/mol)	Coefficiente de sedimentación para el componente polimérico insoluble P2 (Sved)	% En peso para el componente de polímero insoluble P2 (%)	Pendiente de viscosidad
CE1		24.000	5,7	Sin pico	5,7	Sin pico	9	Sin pico	> 400.000	25.000	91	5,9
CE2		14.300	7,	Sin pico	7,0	Sin pico	20	Sin pico	> 400.000	8.400	80	5,1
CE3		9.280	6,1	Sin pico	6,1	Sin pico	22	Sin pico	> 400.000	18.500	78	5,2
CE4		11.460	4,7	Sin pico	4,7	Sin pico	19	Sin pico	> 400.000	22.100	81	
1	50,4	168	2,3	1,5	7,5	Sin pico	44	155.000	560.000	22.200	56	
1.1	50,2	168	2,7	1,7	3,7	Sin pico	46	130.000	540.000	60.900	54	
2	50,5	60	3,7	2,0	4,6	8,3	58	140.000	480.000	54.300	42	
3	49,6	16	2,8	2,7	4,3	Sin pico	94	160.000		62.800	6	
4	49,9	120	4,7	2,7	4,5	5,9	56		1.100.000	50.500	44	
5.1	50,5	436	2,9	1,5	3,6	Sin pico	45	220.000	700.000	25.000	55	
5.2	50,0	924	4,5	2,7	4,6	6,6	42	140.000	1.800.000	23.900	58	
5.3	49,9	608	4,6	2,8	4,7	6,7	46	130.000	1.700.000	24.200	54	
6.1	50,7	376	5,4	2,1	4,6	8,3	39	200.000	1.200.000	25.500	61	
6.2	49,7	828										
7.1	47,2	112										
8.1	50,0	120	2,6	1,5	3,9	Sin pico	49	75.000	800.000	59.000	51	
9.1	49,7	152										
10.1	48,7	240										

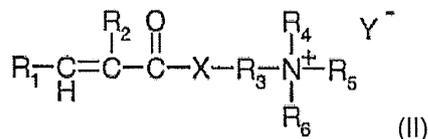
## ES 2 770 765 T3

En la tabla 2, todos los valores expresados en Sved son coeficientes de sedimentación promedio, a menos que se indique de cualquier otra manera. El coeficiente de sedimentación del pico P1 de acuerdo con la cuarta fila de la tabla 2 se expresa como la suma promedio en peso de todos los picos individuales P1.1 a P1.3.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero catiónico que se puede obtener por polimerización de

a) al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos un monómero no iónico (componente monomérico a), en el que el monómero catiónico de acuerdo con el componente monomérico a) en el polímero catiónico se selecciona de un compuesto de fórmula (II)



en la que

R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>2</sub> es H o metilo,

R<sub>3</sub> es alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>,

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

X es -O- o -NH- y

Y es Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato,

y en el que el componente monomérico a) en el polímero catiónico comprende de 30 a 100 % en peso de al menos un monómero catiónico y de 0 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico,

b) al menos un reticulador (componente monomérico b),

c) opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena (componente monomérico c),

en el que el polímero catiónico tiene una distribución de peso molecular al menos bimodal con al menos un primer pico (P1) con un coeficiente de sedimentación promedio de ≤ 10 Sved (10<sup>-12</sup> s) y con al menos un segundo pico (P2) con un coeficiente de sedimentación promedio de ≥ 10,000 Sved (10<sup>-9</sup> s) y los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico son ≥ 25 % en peso con respecto a la cantidad total de polímero catiónico, en el que

la polimerización se lleva a cabo en dos etapas posteriores I) y II) con:

I) polimerización del componente monomérico a) y el componente monomérico b),

II) polimerización del componente monomérico a), opcionalmente el componente monomérico c) y en ausencia total o en presencia de <10 ppm (con respecto a la cantidad total de polímero) del componente monomérico b),

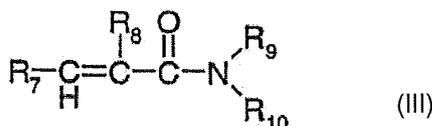
en el que la etapa II) se lleva a cabo después de que la polimerización de la etapa I) ha finalizado o la etapa

I) se lleva a cabo una vez finalizada la polimerización de la etapa II) y la que en la etapa

II) ≥ 25 % en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico se producen con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.

2. El polímero catiónico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

i) el monómero no iónico de acuerdo con el componente monomérico a) en el polímero catiónico se selecciona de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol o un compuesto de fórmula (III)



en la que

R<sub>7</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>8</sub> es H o metilo, y

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, y/o

ii) el reticulador (componente monomérico b) en el polímero catiónico se selecciona de

divinilbenceno; cloruro de tetraalilamonio; acrilatos de alilo; metacrilatos de alilo; diacrilatos y dimetacrilatos de glicoles o poliglicoles; butadieno; 1,7-octadieno; alilacrilamidas o alilmetacrilamidas; ácido bisacrilamidoacético; N, N'-metilenbisacrilamida; poliol polialil éteres tales como polialil sacarosa o pentaeritritol trialil éter; triacrilato de pentaeritritilo; tetraacrilato de pentaeritritilo; tri(met)acrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; los compuestos etoxilados de los mismos o una mezcla de los mismos, con la máxima preferencia el reticulador se selecciona de N, N'-metilenbisacrilamida, triacrilato de pentaeritritilo o tetraacrilato de pentaeritritilo, y/o

iii) el agente de transferencia de cadena (componente monomérico c) en el polímero catiónico se selecciona de mercaptanos, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos, con mayor preferencia el agente de transferencia de cadena es ácido fórmico o hipofosfito de sodio.

3. El polímero catiónico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el componente monomérico a) contiene al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico,

preferentemente el monómero catiónico es cloruro de [2-(acriloloxi)etil]trimetilamonio o cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]janzanio, y/o

el monómero no iónico es la acrilamida.

4. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

i) el primer pico (P1) se divide en al menos dos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) y la suma promedio en peso de dichos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) tiene un coeficiente de sedimentación de  $\leq 6$  Sved ( $6 \times 10^{-13}$  s), con mayor preferencia  $\leq 4$  Sved ( $4 \times 10^{-13}$  s), y/o

ii) el primer pico (P1) no se divide en más de un pico y el primer pico (P1) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 5$  Sved ( $5 \times 10^{-13}$  s), con mayor preferencia  $\leq 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s), lo con la máxima preferencia  $\leq 1,5$  Sved ( $1,5 \times 10^{-13}$  s), y/o

iii) el segundo pico (P2) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $\geq 14.000$  Sved ( $1,4 \times 10^{-9}$  s), con mayor preferencia  $\geq 30.000$  Sved ( $3 \times 10^{-9}$  s), con la máxima preferencia  $\geq 50.000$  Sved ( $5 \times 10^{-9}$  s), y/o

iv) el polímero catiónico tiene una distribución de peso molecular al menos trimodal.

5. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer pico (P1) se divide en al menos dos picos (P1.1, P1.2, ... P.X), preferentemente dividido en dos o tres picos (P1.1, P1.2, P1.3), en el que

i) preferentemente, el pico de peso molecular más bajo (P1.1) tiene un pico de peso promedio máximo de  $\leq 400.000$  g/mol, con la máxima preferencia  $\leq 200.000$  g/mol, con la máxima preferencia  $\leq 100.000$  g/mol, y el pico de peso molecular más alto (P1.2) tiene un pico máximo promedio en peso de  $\geq 400.000$  g/mol, preferentemente  $\geq 900.000$  g/mol, con la máxima preferencia  $\geq 1.500.000$  g/mol, y/o

ii) preferentemente, el pico de peso molecular más bajo (P1.1) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $\leq 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s), con mayor preferencia de  $\leq 1,5$  Sved ( $1,5 \times 10^{-13}$  s), y el pico de peso molecular más alto (P1.2) tiene un coeficiente de sedimentación promedio de  $> 3$  Sved ( $3 \times 10^{-13}$  s).

6. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero puede obtenerse por polimerización adicional de

d) al menos un monómero asociativo (componente monomérico d),

preferentemente el monómero asociativo de acuerdo con el componente monomérico d) en el polímero catiónico se selecciona de un compuesto de la fórmula (I)



en la que

R es alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, Preferentemente alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, especialmente alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>,

R' es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente H,

R'' es H o metilo,

n es un número entero de 0 a 100, preferentemente de 3 a 50, especialmente 25.

7. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico están entre 25 a 90 % en peso, Preferentemente entre 35 y 75 % en peso, con mayor preferencia entre 50 y 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de polímero catiónico.
- 5 8. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que
- i) la etapa II) se lleva a cabo después de que la polimerización de la etapa I) ha finalizado, y/o
- ii) la etapa II) se lleva a cabo mediante polimerización del componente monomérico a), el componente monomérico c) y opcionalmente el componente monomérico d), y/o
- 10 iii) el componente monomérico b) está completamente ausente durante la polimerización de acuerdo con la etapa II), y/o
- iv) la etapa I) se lleva a cabo mediante polimerización del componente monomérico a), de 10 a 500 ppm, preferentemente de 30 a 490 ppm, con mayor preferencia de 50 a 400 ppm, (con respecto a la cantidad total de polímero catiónico) del componente monomérico b) y opcionalmente el componente monomérico c), y/o
- 15 v) en la etapa II), se producen del 25 al 90 % en peso, preferentemente entre el 35 y el 75 % en peso, con mayor preferencia entre el 50 y el 60 % en peso de los componentes poliméricos solubles en agua del polímero catiónico con respecto a la cantidad total del polímero catiónico.
9. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la polimerización en las etapas I) y II) se lleva a cabo mediante una polimerización en emulsión, preferentemente mediante una polimerización en emulsión inversa, y/o las etapas I) y II) se llevan a cabo en el mismo reactor de polimerización,
- 20 en el que, con mayor preferencia,
- i) en ambas etapas I) y II), se emplean una fase acuosa y una fase oleosa, y/o
- ii) la fase acuosa en la etapa I) contiene al menos un monómero catiónico, al menos un reticulador y opcionalmente al menos un monómero no iónico, y/o
- 25 iii) la fase oleosa en la etapa I) y/o la etapa II) contiene al menos un agente estabilizante, al menos un aceite de bajo punto de ebullición, al menos un aceite de alto punto de ebullición y opcionalmente al menos un monómero asociativo, y/o
- iv) la fase acuosa en la etapa II) contiene al menos un monómero catiónico, opcionalmente al menos un monómero no iónico, y opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena, y/o
- 30 v) en la etapa II), la mezcla de la fase acuosa y la fase oleosa se agrega completamente al reactor de polimerización (reacción discontinua) y después los iniciadores se agregan de forma continua, y/o
- vi) en la etapa II), la mezcla de la fase acuosa y la fase oleosa se agrega de forma continua al reactor de polimerización (reacción continua) y los iniciadores se agregan antes de dicha mezcla o los iniciadores se agregan de forma continua y en paralelo a dicha mezcla en el reactor de polimerización.
10. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que
- 35 i) la etapa I) se inicia a una temperatura más baja que la temperatura de la etapa II), y/o
- ii) la etapa I) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ , preferentemente en el intervalo de  $20^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ , con mayor preferencia la temperatura se mantiene constante durante la etapa I), y/o
- 40 iii) la etapa II) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de  $70^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , Preferentemente en el intervalo de  $80^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , con mayor preferencia la temperatura se mantiene constante durante la etapa II), y/o
- iv) la etapa I) se inicia a una temperatura en el intervalo de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ , preferentemente en el intervalo de  $15^{\circ}\text{C}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , y se calienta mediante la polimerización exotérmica en condiciones adiabáticas.
11. El polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que
- 45 el componente monomérico a) en el polímero catiónico comprende del 60 al 100 % en peso de al menos un monómero catiónico y del 0 al 40 % en peso de al menos un monómero no iónico.
12. Una dispersión inversa que comprende al menos un polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. La dispersión inversa de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende además:  
al menos un aceite, al menos un activador, al menos un agente estabilizador, opcionalmente al menos un agente formador de complejos y opcionalmente aditivos adicionales.
- 5 14. La dispersión inversa de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en la que la dispersión inversa es una emulsión de agua en aceite.
15. La dispersión inversa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en la que el agente estabilizante tiene una o más cadenas hidrófobas con más de 30 átomos de carbono, preferentemente más de 50 átomos de carbono, con mayor preferencia el agente estabilizador tiene una estructura de bloque ABA basada en ácido polihidroxiesteárico como bloque A y óxido de polialquileno como bloque B.
- 10 16. Espesante o adyuvante de deposición que comprende al menos un polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o al menos una dispersión inversa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.
17. Un procedimiento de obtención de un polímero catiónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 mediante una polimerización en emulsión, especialmente mediante una polimerización en emulsión inversa.
- 15 18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la polimerización en emulsión inversa es seguida por destilación por medio de la tecnología de dispersión líquida de polímeros.