

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 828**

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/EP2017/050829**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17129434**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2017 E 17700447 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3408301**

54 Título: **Un procedimiento para la obtención de un polímero catiónico con una distribución por lo menos bimodal de peso molecular**

30 Prioridad:

25.01.2016 EP 16152590

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

19.11.2020

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 2 794 828 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

Un procedimiento para la obtención de un polímero catiónico con una distribución por lo menos bimodal de peso molecular

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un polímero catiónico mediante polimerización de por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico (componente a) de monómero), por lo menos un agente de entrecruzamiento (componente b) de monómero), y opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena (componente c) de monómero). el polímero catiónico tiene una distribución por lo menos bimodal de peso molecular, con por lo menos un primer pico (P1) y por lo menos un segundo pico (P2), en la que el primer pico tiene un promedio menor de coeficiente de sedimentación de ≤ 100 Sved y el segundo pico tiene un promedio mayor de coeficiente de sedimentación de ≥ 1.000 Sved. La polimerización es llevada a cabo en dos etapas I) y II) subsiguientes. En el paso II), el agente de entrecruzamiento está completamente ausente o está presente en una cantidad muy limitada. El paso II) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso I) o viceversa. El monómero catiónico de acuerdo con el componente a) de monómero en el polímero catiónico es seleccionado de entre un compuesto de la fórmula (II), en el que el componente a) de monómero en el polímero catiónico comprende de 30 a 99,5 % en peso de por lo menos un monómero catiónico y 0,5 a 70 % en peso de por lo menos un monómero no iónico.

El documento WO 03/102043 describe una formulación acuosa que comprende un polímero catiónico que tiene: a) un monómero soluble en agua con insaturación etilénica o mezcla de monómeros que comprenden por lo menos un monómero catiónico; b) por lo menos un agente de entrecruzamiento en una cantidad de más de 50 ppm por el peso del componente a); c) y por lo menos un agente de transferencia de cadena. Las formulaciones acuosas pueden ser usadas como espesantes en formulaciones para el cuidado en el hogar.

El documento WO 2010/078959 se refiere a espesantes de polímero catiónico que consisten en un polímero catiónico entrecruzado, que puede hincharse en agua, que comprende por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente monómeros no iónicos o iónicos, en el que dicho polímero comprende menos que 25 % de cadenas de polímero solubles en agua, sobre la base de la totalidad del peso del polímero. El polímero comprende también un agente de entrecruzamiento en una concentración de 500 a 5.000 ppm respecto al polímero. El polímero catiónico es preparado mediante polimerización en emulsión inversa.

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

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

El documento WO 02/057400 se refiere a acondicionadores espesos para tela, cuyos acondicionadores para tela contienen un espesante polimérico particular, que es obtenido mediante polimerización de 5 a 100 por ciento molar de un monómero catiónico de adición de vinilo, de 0 a 95 por ciento molar de acrilamida, y de 70 a 300 ppm de un agente de entrecruzamiento de monómero de adición de vinilo difuncional. Comparado con tales composiciones, que comprenden un producto similar pero obtenidas a partir de una reacción de polimerización usando entre 5 y 45 ppm de agente de entrecruzamiento, se obtienen ventajas considerables. Especialmente, la liberación de fragancia presente en la composición de suavizante, es llevada más eficientemente a las telas que van a ser tratadas.

El documento WO 2013/068394 se refiere a un espesante que comprende por lo menos un polímero catiónico y por lo menos un activador, en el que la relación de activador a polímero catiónico es $> 10:100$ [% en peso/% en peso]. El polímero catiónico es preparable mediante polimerización de por lo menos un monómero con insaturación etilénica soluble en agua y por lo menos un monómero asociativo con insaturación etilénica. El documento WO 2013/068394 se refiere además a un procedimiento para la preparación del espesante de la invención y a formulaciones que contienen tensioactivo, que comprenden por lo menos un espesante. El documento WO 2013/068394 estipula además el uso de las formulaciones que contienen tensioactivo, por ejemplo como un suavizante o como una composición líquida para lavado, y al uso del espesante, por ejemplo como un modificador de viscosidad.

El documento WO 2013/068387 se refiere a un espesante que puede ser preparado mediante un procedimiento en el cual se prepara un polímero catiónico, mediante polimerización en emulsión inversa a una temperatura constante de por lo menos 40 °C. Los componentes usados en la polimerización en emulsión inversa son por lo menos un monómero con insaturación etilénica soluble en agua que comprende por lo menos un monómero catiónico, y por lo menos un monómero asociativo con insaturación etilénica. El documento WO 2013/068387 se refiere además a un procedimiento para la preparación del espesante de la invención y formulaciones que contienen tensioactivo, que comprenden por lo

menos un espesante. El documento WO 2013/068387 estipula además el uso de formulaciones que contienen tensioactivo, por ejemplo como un suavizante o como una composición líquida para lavado, y al uso del espesante, por ejemplo como un modificador de viscosidad.

El documento WO 2013/174622 se refiere a una dispersión inversa que comprende i) por lo menos un polímero catiónico obtenible mediante la polimerización de a) por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico (compuesto A), b) opcionalmente por lo menos un agente de entrecruzamiento (compuesto B), c) opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena (compuesto C), ii) por lo menos un agente estabilizante, en la que el agente estabilizante tiene una o más cadenas e hidrófobas con más de 30 átomos de carbono, iii) por lo menos un vehículo no acuoso.

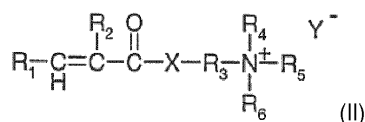
Existe una demanda permanente en el mercado por formulaciones para el cuidado personal y del hogar, nuevas y/o más baratas y/o más efectivas y/o por los respectivos polímeros contenidos allí, así como por la provisión de procedimientos novedosos para la preparación de tales polímeros.

El problema subyacente de la presente invención consiste en el suministro de un procedimiento para la preparación de novedosos polímeros catiónicos y/o dispersiones inversas, que contengan por lo menos uno de tales polímero catiónicos.

El objetivo es logrado mediante un procedimiento para obtener un polímero catiónico mediante polimerización de

a) por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico (componente a) de monómero, en el que

el monómero catiónico de acuerdo con el componente a) de monómero en el polímero catiónico es seleccionado de un compuesto de la fórmula (II)



en la que

R₁ es H o alquilo C₁ - C₄,

R₂ es H o metilo,

R₃ es alquilenos C₁ - C₄,

R₄, R₅ y R₆ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁ - C₃₀,

X es -O- o -NH- y

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

en la que el componente a) de monómero en el polímero catiónico comprende de 30 a 99,5 % en peso de por lo menos un monómero catiónico y 0,5 a 70 % en peso de por lo menos un monómero no iónico,

b) por lo menos un agente de entrecruzamiento (componente b) de monómero,

c) opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena (componente c) de monómero,

en la que el polímero catiónico tiene una distribución por lo menos bimodal de peso molecular, con por lo menos un primer pico (P1) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 100 Sved y con por lo menos un segundo pico (P2) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≥ 1.000 Sved, y

en la que la polimerización es llevada a cabo en dos pasos I) y II) subsiguientes con:

I) polimerización del componente a) de monómero y componente b) de monómero,

II) polimerización del componente a) de monómero, opcionalmente componente c) de monómero y en completa ausencia o en presencia de < 10 ppm (referida a la totalidad de la cantidad de polímero) de componente b) de monómero,

en la que el paso II) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso I), o el paso I) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso II).

Una ventaja del procedimiento de la invención es que en un procedimiento individual pueden producirse polímeros catiónicos que difieren significativamente en su peso molecular y adicionalmente tienen una distribución por lo menos bimodal de peso molecular. Preferiblemente, se requiere el empleo de sólo un recipiente de polimerización, dado que los dos pasos I) y II) de polimerización son llevados a cabo de modo subsiguiente. Esta ventaja se torna más evidente en el caso en que el procedimiento de la invención sea llevado a cabo en una realización preferida como una polimerización en emulsión, más preferiblemente como una polimerización en emulsión inversa. Esto es debido al hecho según el cual mediante el procedimiento de la invención, no se produce coágulo o se produce sólo en una cantidad más bien pequeña, dado que los dos pasos de polimerización son llevados a cabo de manera subsiguiente.

Esta ventaja se torna incluso más evidente en conexión con aquellas realizaciones, en las que se prepara/emplea una dispersión inversa, que contiene tales polímeros catiónicos obtenidos mediante el procedimiento de la invención, o el polímero catiónico es preparado dentro de una dispersión inversa, respectivamente. Debe notarse que las dispersiones son siempre sensibles al cizallamiento. Debido a su sensibilidad al cizallamiento, las dispersiones (inversas) tienden a formar fácilmente coágulo. Si, por ejemplo, tienen que producirse polímeros catiónicos que tienen un amplio intervalo de peso molecular, por parte de una persona diestra de acuerdo con los procedimientos de la técnica previa, los componentes individuales del polímero que difieren respecto a su peso molecular, son fabricados usualmente independientemente uno de otro, y mezclados posteriormente. Sin embargo, cuando se mezclan los polímeros individuales o las dispersiones inversas, respectivamente, es más bien difícil la manipulación de tales mezclas de diferentes polímeros que difieren respecto a su peso molecular, especialmente si los respectivos polímeros están contenidos dentro de una dispersión inversa, debido a la formación de cantidades más bien grandes de coágulo.

Los polímeros catiónicos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención poseen propiedades ventajosas cuando son empleados, por ejemplo, dentro de dispersiones inversas, espesantes, ayudas de deposición y/o formulaciones (acuosas) para el cuidado del hogar y personal. Los polímeros catiónicos contribuyen a una estabilidad mejorada y efectividad mejorada del producto respectivo, tal como una formulación acuosa que contiene el respectivo polímero catiónico, la respectiva dispersión inversa o las respectivas ayudas de deposición. De manera similar, los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención pueden ser empleados exitosamente como ayudas de deposición en formulaciones líquidas para lavandería, especialmente en suavizantes para telas, es decir para mejorar la deposición de ingredientes activos de suavización o frescura, tales como compuestos transformados en cuaternarios, silicona o fragancias, sobre las fibras textiles.

Otra ventaja de los polímeros catiónicos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención es que contienen componentes de polímero con un menor peso molecular (que tienen un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 100 Sved) y componentes de polímero con un mayor peso molecular (que tienen un promedio de coeficiente de sedimentación de ≥ 1.000 Sved). Los polímeros catiónicos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención contienen ambos tipos de dichos componentes de polímero, en una cantidad significativa. La cantidad de componentes de polímero solubles en agua puede variar en un intervalo amplio, por ejemplo, por lo menos 25 % en peso de los respectivos componentes de polímero son solubles en agua, es decir los componentes de polímero con un peso molecular más bien bajo. Aquellos componentes de polímero solubles en agua no están entrecruzados en absoluto o están entrecruzados sólo en una cantidad muy limitada. En contraste, los respectivos componentes de polímero del polímero catiónico obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención que tienen un peso molecular más bien alto, contienen una cantidad más bien alta de entrecruzamiento. Dichos componentes de polímero con un peso molecular más bien alto son casi o completamente insolubles en agua y sólo más o más o menos hinchables en agua. Además, para preparar los polímeros catiónicos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene que emplearse sólo una cantidad más bien limitada de agente de entrecruzamiento.

Cuando se evalúa la dilución por cizallamiento, es importante que una dispersión inversa que contiene los polímeros catiónicos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención, después de ser añadidos a la formulación acuosa como un suavizante de tela, donde tiene lugar la inversión de fase desde un sistema agua en aceite a uno aceite en agua, en su estado básico sea viscosa y espesa, mientras es delgada por agitación. La dilución mejorada por cizallamiento tiene un efecto positivo sobre la vida y propiedades de las bombas durante la fabricación del suavizante acuoso para tela, promueve la dosificación conveniente para el consumidor y promueve el uso del suavizante de tela libre de residuos, especialmente en las lavadoras que tienen un dispositivo automático de dosificación. Las dispersiones inversas que contienen los polímeros catiónicos obtenidos mediante el procedimiento 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 previene efectivamente la decantación o flotación de partículas añadidas adicionalmente como vesículas, diferentes fases de jabón, microcápsulas, partículas de silicona, hojuelas de aluminio u otras partículas, independientemente de si están dentro del orden de magnitud de nanómetros, micrómetros o milímetros. Además, tienen como ventajas que cualquier nueva dispersión requerida, así como el efecto de espesamiento, son logrados muy rápidamente.

De modo similar, están asociadas con ventajas las realizaciones del procedimiento de acuerdo con la presente invención en las cuales se preparan los polímeros catiónicos presentes en la dispersión inversa, usando una pequeña cantidad de agente de entrecruzamiento.

Debido a la cantidad relativamente elevada de componentes de polímero catiónico del polímero solubles en agua, se reduce la redeposición de la suciedad durante una operación de lavado. En consecuencia, el artículo que va a ser lavado, incluso después de repetidas operaciones de lavado, tiene fibras limpias que han estado libres efectivamente de partículas de suciedad, tal que se ha minimizado la adopción de tono gris. Se observa sólo una muy ligera, si acaso, adhesión o redistribución de partículas de suciedad/polímeros sobre los artículos lavados, las cuales pueden ser retiradas entonces en el siguiente ciclo de lavado, evitando un efecto de acumulación. También en aquella 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, con objeto de soportar aparentemente la estabilización de las partículas sólidas dispersas, especialmente empleando aquellos agentes estabilizantes con bloques B hidrofílicos más largos.

Una ventaja adicional de los polímeros catiónicos o dispersiones inversas, respectivamente, preparados mediante el procedimiento de la invención, es manifestada en formulaciones que contienen tensioactivo, porque en estas formulaciones se logra un elevado desempeño de espesamiento y/o marcada dilución por cizallamiento, incluso a bajas concentraciones de espesante (< 1 % en peso de dispersión inversa referido a la totalidad del peso de la formulación).

Una ventaja adicional de los polímeros catiónicos o dispersiones inversas, respectivamente, preparados mediante el procedimiento de la invención es manifestada en suavizantes para tela que tienen las ventajas mencionadas anteriormente en la reología. Pero la ventaja adicional es la elevada estabilidad al almacenamiento de formulaciones acuosas de suavizantes para tela, si contienen el polímero catiónico de la invención. Además, mejora altamente la eficacia de tales suavizantes para tela, dado que los polímeros catiónicos de la invención inducen la deposición más cuantitativa de los componentes de suavización y la fragancia en la lavandería, durante el último paso de procesamiento en la lavadora.

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

En el contexto de la presente invención, el término "distribución por lo menos bimodal de peso molecular" indica 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 incluso una modalidad más elevada. La modalidad de la distribución de peso molecular de los polímeros catiónicos de acuerdo con la presente invención es determinada por el número de picos (principales). A menos que se indique de otra forma, los picos son determinados/medidos mediante un promedio de coeficiente de sedimentación. Para la determinación de la respectiva modalidad, sólo se consideran aquellos picos que contribuyen en una cantidad de más de 1 %, preferiblemente de más de 5 %, a la totalidad de la cantidad de polímero (picos principales). En otras palabras, los picos más bien pequeños en la línea base, que tienen una muy baja relación señal a ruido, no son considerados como picos cuando se determina la modalidad del respectivo polímero. En el caso en que un pico, tal como el primer pico (P1) esté dividido en dos o más picos (P1.1, P1.2, ... P1.X), dichos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) pueden traslaparse. por ejemplo, si el primer pico (P1) está dividido en dos picos P1.1 y P1.2, pero sólo hay un segundo pico (P2), el respectivo polímero catiónico es trimodal respecto a los picos (P1) y (P2) y bimodal respecto al pico (P1). La determinación de la modalidad y el promedio de coeficiente de sedimentación en la unidad de Svedberg (Sved), es llevada a cabo de acuerdo con P. Schuck, 'Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling', Biophysical Journal 78,(3) (2000), 1606-1619.

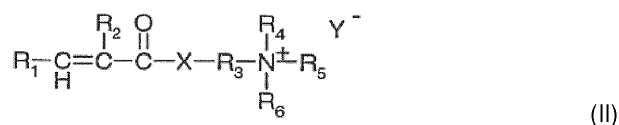
En el contexto de la presente invención, las definiciones tales como alquilo C₁-C₃₀, como se define por ejemplo abajo para el radical R₄ en la fórmula (II), indica que este sustituyente (radical) es un radical alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 30. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado y opcionalmente cíclico. Los radicales alquilo que tienen un componente cíclico y uno lineal, están cubiertos de modo similar por esta definición. Lo mismo aplica también para otros radicales alquilo, por ejemplo un radical alquilo C₁-C₄ o un radical alquilo C₁₆-C₂₂. Los radicales alquilo pueden ser opcionalmente también mono- o polisustituidos por grupos funcionales tales como amino, amonio cuaternario, hidroxilo, halógeno, arilo o heteroarilo. A menos que se establezca de otro modo, preferiblemente los radicales alquilo no tienen ningún grupo funcional como sustituyente. Son ejemplos de radicales alquilo: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, tert-butilo (tert-bu/t-bu), ciclohexilo, octilo, estearilo o behenilo.

A continuación se especifica adicionalmente la presente invención:

Dentro del procedimiento de la invención, el polímero catiónico es obtenido mediante polimerización de los siguientes componentes a) y b) y opcionalmente c) y d) de monómero.

El componente a) de monómero usado es por lo menos monómero catiónico y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico. Los monómeros catiónicos como tales y monómeros no iónicos como tales, son conocidos por los personas expertas en la técnica.

5 El monómero catiónico de acuerdo con el componente a) de monómero es seleccionado de un compuesto de la fórmula (II)



en la que

10 R_1 es H o alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$,

R_2 es H o metilo,

R_3 es alquilenos $\text{C}_1 - \text{C}_4$,

R_4 , R_5 y R_6 son cada uno, independientemente, H o alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$,

X es -O- o -NH- and

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

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

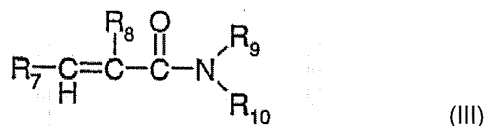
En una realización de la presente invención, se prefiere que en el monómero catiónico de la fórmula (II),

i) R_1 y R_2 sea cada uno H o

20 ii) R_1 es H y R_2 es CH_3 .

El componente a) de monómero puede comprender opcionalmente por lo menos un monómero no iónico. Aparte de los monómeros que contienen nitrógeno descritos posteriormente, por ejemplo los compuestos de la fórmula (III), como monómeros no iónicos son adecuados también los ésteres de monómeros aniónicos. Tales monómeros no iónicos son preferiblemente los metil- o etil ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como etil acrilato o metil acrilato. 25 Son adicionalmente preferidos los correspondientes ésteres sustituidos con dimetilamino, tales como dimetilaminoetil (met)acrilato.

Preferiblemente, el monómero no iónico de acuerdo con el componente a) de monómero en el polímero catiónico, es seleccionado de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol o un compuesto de la fórmula (III)



en la que

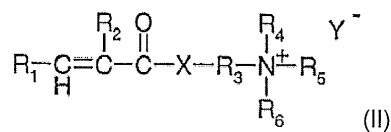
R_7 es H o alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$,

R_8 es H o metilo, y

35 R_9 y R_{10} son cada uno, independientemente, H o alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$.

El monómero no iónico es más preferiblemente acrilamida, metacrilamida o dialquiloaminoacrilamida, con máxima preferencia acrilamida. Cuando el componente a) comprende por lo menos un monómero no iónico, preferiblemente está presente en una extensión de 0,5 a 70 % en peso.

40 En una realización de la presente invención, el monómero catiónico de acuerdo con el componente a) de monómero en el polímero catiónico es seleccionado de un compuesto de la fórmula (II)



en la que

5 R₁ es H o alquilo C₁ - C₄,

R₂ es H o metilo,

R₃ es alquilenos C₁ - C₄,

R₄, R₅ y R₆ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁ - C₃₀,

X es -O- o -NH- and

10 Y es Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato y

en la que el componente a) de monómero en el polímero catiónico comprende de 30 a 99,5 % en peso, preferiblemente 60 a 99,5 % en peso, de por lo menos un monómero catiónico y 0,5 a 70 % en peso, preferiblemente 0 a 40 % en peso, de por lo menos un monómero no iónico, preferiblemente, la polimerización es llevada a cabo como una polimerización en emulsión, incluso más preferiblemente como una polimerización en emulsión inversa.

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

El componente a) de monómero en el polímero catiónico comprende 30 a 99,5 % en peso, preferiblemente 60 a 90 % en peso, de por lo menos un monómero catiónico y 0,5 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 40 % en peso, de por lo menos un monómero no iónico.

20 En una realización preferida adicionalmente de la presente invención, el componente a) de monómero comprende 99,5 % en peso de por lo menos un monómero catiónico.

El componente b) de monómero usado es por lo menos un agente de entrecruzamiento. Los agentes de entrecruzamiento adecuados son conocidos por aquellos expertos en la técnica.

25 Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento en el polímero catiónico es seleccionado de divinilbenceno; cloruro de tetraalilamonio; alil acrilatos; alil metacrilatos; 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 sucrosa o pentaeritritol trialil éter; pentaeritritil triacrilato; pentaeritritil tetraacrilato; 1,1,1-trimetilolpropano tri(met)acrilato; los compuestos etoxilados de ellos o una mezcla de ellos.

30 Con máxima preferencia el agente de entrecruzamiento es seleccionado de N,N'-metilenbisacrilamida, pentaeritritil triacrilato o pentaeritritil tetraacrilato.

En una realización de acuerdo con la presente invención, el agente de entrecruzamiento en el polímero catiónico es un monómero trifuncional, un monómero tetrafuncional o una mezcla de ellos. Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento de esta realización es seleccionado de cloruro de tetraalilamonio; alil acrilatos; alil metacrilatos; y tri- y tetrametacrilatos de poliglicoles; o poliol polialil éteres tales como polialil sacarosa o pentaeritritol trialil éter, ditrimetilolpropano tetraacrilato, pentaeritritil tetraacrilato, pentaeritritil tetrametacrilato, pentaeritritil triacrilato, pentaeritritil triacrilato, trietanolamina trimetacrilato etoxilado, 1,1,1-trimetilolpropano triacrilato, 1,1,1-trimetilolpropano triacrilato, trimetilolpropano tris(polietilen glicol éter) triacrilato etoxilado, 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, dipentaeritritil pentaacrilato, 3-(3-[[dimetil-(vinil)-silil]-oxi]-1,1,5,5-tetrametil-1,5-divinil-3-trisiloxanil)-propil metacrilato, dipentaeritritol hexaacrilato, 1-(2-propenilo)-2,2-bis[(2-propenilo)-metil]-butano, ácido trimetacrílico-1,3,5-triazin-2,4,6-triiltri-2,1-etanodil éster, triacrilato de glicerina, 1,3,5-triacrilolilhexahidro-1,3,5-triazina propoxilada, 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 trialil éter, feniltrialilsilano, trialilamina, trialil citrato, trialil fosfato, trialilfosfina, trialil fosfito, trialilsilano, 1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, trialil éster de ácido trimelítico, trimetalil isocianurato, 2,4,6-bis-(aliloxi)-1,3,5-triazina, 1,2-bis-(dialilamino)-etano, pentaeritritil tetratalato, 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, tris-[(2-acrililoxi)-etil]-fosfato, anhídrido vinilborónico piridina, 2,4,6-trivinilciclotriboroxanopiridina, tetraalilsilano, tetraaliloxisilano, 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrasilazano. Más preferiblemente, el agente de

entrecruzamiento de esta realización es seleccionado de cloruro de alquiltrimetilamonio, pentaeritritil triacrilato, pentaeritritil tetraacrilato, cloruro de tetralilamonio, 1,1,1-trimetilolpropano tri(met)acrilato, o una mezcla de ellos. Estos compuestos más preferidos pueden estar también etoxilados.

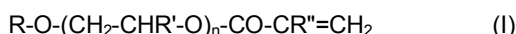
- 5 Generalmente, dentro de la presente invención se prefiere que el agente de entrecruzamiento contenga más de dos grupos reactivos y/o sea usado en una cantidad de 10 a 500 ppm, preferiblemente 30 a 490 ppm, más preferiblemente 50 a 400 ppm, incluso más preferiblemente menor que 375 ppm, referida a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.

- 10 En la preparación del polímero catiónico mediante polimerización, opcionalmente puede estar presente como componente c) de monómero por lo menos un agente de transferencia de cadena. Los agentes adecuados de transferencia de cadena son conocidos por aquellos expertos en la técnica. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena en el polímero catiónico es seleccionado de mercaptanos, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos. Más preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es ácido fórmico o hipofosfito de sodio. Además, se prefiere que dentro de la polimerización para obtener el polímero catiónico, se emplee por lo menos un agente de transferencia de cadena.

- 15 Además, en la preparación del polímero catiónico mediante polimerización, adicionalmente es posible usar como componente d) de monómero por lo menos un monómero asociativo.

Los expertos en la técnica conocen los monómeros asociativos como tales. Por ejemplo, en el documento WO 2009/019225 se describen monómeros asociativos adecuados. Los monómeros asociativos son descritos también como monómeros tensioactivos.

- 20 Preferiblemente, el monómero asociativo de acuerdo con el componente d) de monómero en el polímero catiónico, es seleccionado de un compuesto de la fórmula (I)



- 25 en la que

R es alquilo C₆ - C₅₀, preferiblemente alquilo C₈ - C₃₀, especialmente alquilo C₁₆ - C₂₂,

R' es H o alquilo C₁ - C₄, preferiblemente H,

R'' es H o metilo,

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

- 30 Más preferiblemente, componente d) de monómero usado es un compuesto de la fórmula (I) en la cual

R es C₁₆-C₂₂-alquilo,

R' es H,

R'' es H o metilo y

n es 25.

- 35 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 adecuado de alcohol graso es, por ejemplo, el Lutensol® AT 25 (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) disponible comercialmente.

- 40 El radical R en los compuestos de la fórmula (I) puede estar presente también como una mezcla de radicales con diferentes longitudes de cadena, tales como C₁₆ y C₁₈. Un ejemplo de ellos es metacrilato de alcohol graso C₁₆-C₁₈-(etilen glicol)₂₅-éter, donde están presentes como una mezcla los dos radicales alcohol graso C₁₆ y C₁₈ (en cantidades no despreciables). En contraste, por ejemplo, en los compuestos (de la fórmula (I)) behenil-25 metacrilato y cetil-25 metacrilato, el radical R particular no está presente como una mezcla sino como una cadena C₂₂ o C₁₆. Otras longitudes de cadena ocurren sólo en la forma de impurezas. El número "25" en estos compuestos de la fórmula (I) representa el tamaño de las variables n.

- 45 En una realización preferida de acuerdo con la presente invención, el procedimiento de la invención para la obtención del polímero catiónico es llevado a cabo mediante polimerización de los componentes a), b), c) y opcionalmente d) de monómero, como se definió anteriormente como se definió anteriormente.

- 50 En otra realización de acuerdo con la presente invención, el procedimiento de la invención para la obtención del polímero catiónico es llevado a cabo mediante polimerización de los componentes a), b), c) y d) de monómero, como se definió anteriormente.

Dentro de todas las realizaciones de acuerdo con la presente invención, el procedimiento de la invención para la obtención del polímero catiónico puede ser llevado a cabo mediante polimerización adicional de otros componentes de monómero que no caen bajo la definición de los componentes a), b), c) y d) de monómero, como se definió anteriormente. Sin embargo, se prefiere que dentro del procedimiento de polimerización de la invención para la obtención del polímero catiónico, no se empleen componentes adicionales de monómero, que no caen bajo la definición de los componentes a), b), c) y d) de monómero, como se definió anteriormente.

El polímero catiónico tiene una distribución por lo menos bimodal de peso molecular con por lo menos un primer pico (P1) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 100 Sved y con por lo menos un segundo pico (P2) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≥ 1.000 Sved.

Respecto a la distribución por lo menos bimodal de peso molecular (como se definió anteriormente) del polímero catiónico de acuerdo con la presente invención, se prefiere que el primer pico (P1) esté dividido en por lo menos los picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) y el promedio de suma de peso de dichos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) tenga un coeficiente de sedimentación de ≤ 50 Sved, más preferiblemente ≤ 10 Sved, incluso más preferiblemente ≤ 6 Sved, con máxima preferencia ≤ 4 Sved.

Alternativamente, en caso que el primer pico (P1) no esté dividido en más de un pico, el primer pico (P1) tiene un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 50 Sved, más preferiblemente ≤ 10 Sved, incluso más preferiblemente ≤ 5 Sved, mucho más preferiblemente ≤ 6 Sved, con máxima preferencia ≤ 4 Sved.

También se prefiere que el segundo pico (P2) tenga un promedio de coeficiente de sedimentación de ≥ 10.000 Sved, más preferiblemente 14.000 Sved, incluso más preferiblemente ≥ 30.000 Sved, con máxima preferencia ≥ 50.000 Sved. De manera análoga a la conexión divulgada anteriormente con el primer pico (P1), el segundo pico (P2) puede estar dividido también en por lo menos dos picos (P2.1, P2.2, ... P2.X).

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

Incluso, se prefiere adicionalmente que el polímero catiónico como se definió anteriormente, en el que el primer pico (P1) está dividido en por lo menos dos picos (P1.1, P1.2, ... P.X), esté dividido preferiblemente en dos o tres picos (P1.1, P1.2, P1.3), en los que

i) preferiblemente, el pico (P1.1) de peso molecular más bajo tiene un promedio de peso de pico máximo de $\leq 1.000.000$ g/mol, preferiblemente ≤ 500.000 g/mol, con máxima preferencia ≤ 100.000 g/mol, y el pico (P1.2) de peso molecular más alto tiene un promedio de peso máximo de pico de $\geq 1.000.000$ g/mol, preferiblemente $\geq 2.000.000$ g/mol, con máxima preferencia $\geq 5.000.000$ g/mol, y/o

ii) preferiblemente, el pico (P1.1) de peso molecular más bajo tiene un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 10 Sved, más preferiblemente ≤ 5 Sved, con máxima preferencia de $\leq 1,5$ Sved, y el pico (P1.2) de peso molecular más alto tiene un promedio de coeficiente de sedimentación de > 10 Sved.

Los componentes de polímero catiónico del polímero solubles en agua pueden variar. Pueden ser de 5 a 95 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico. La solubilidad del polímero catiónico es determinada mediante procedimientos conocidos por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo mediante mezcla del polímero catiónico presente en la dispersión inversa de la invención, con una cantidad definida de agua (véase, por ejemplo, EP-A 343 840 o preferiblemente 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 de polímero catiónico del polímero solubles en agua estén entre 25 a 90 % en peso, más preferiblemente entre 35 y 75 % en peso, con máxima preferencia entre 50 y 60 % en peso, referidos a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.

Preferiblemente, el polímero catiónico es preparado por polimerización de

a) 20 a 99,99 % en peso, preferiblemente 95 a 99,95 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico, de por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico,

b) 10 a 500 ppm, preferiblemente 30 a 490 ppm, más preferiblemente 50 a 400 ppm, incluso más preferiblemente menos de 375 ppm, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico, de por lo menos un agente de entrecruzamiento,

c) 0 a 3 % en peso, preferiblemente 0,05 a 0,5 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico, de opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena,

d) 0 a 80 % en peso, preferiblemente 0,05 a 5 % en peso, más preferiblemente 0,1 a 1 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico, de opcionalmente por lo menos un monómero asociativo.

La polimerización del polímero catiónico de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es llevada a cabo

en dos pasos I) y II) subsiguientes, con:

I) polimerización de componente a) de monómero y componente b) de monómero,

II) polimerización de componente a) de monómero, opcionalmente componente c) de monómero y en la completa ausencia o en la presencia de < 10 ppm (referido a la totalidad de la cantidad de polímero) de componente b) de monómero,

en el que el paso II) es llevado a cabo después de que se ha terminado la polimerización del paso I), o el paso I) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso II).

La polimerización de los pasos I) y II) como tal es conocida por la persona experta en la técnica. Los pasos I) y II) descritos anteriormente pueden ser llevados a cabo mediante cualquier procedimiento conocido por la persona experta en la técnica. El orden de ejecución de los pasos I) y II) puede ser elegido libremente. Incluso, es posible llevar a cabo los pasos I) y II) por varias veces, como lotes independientes. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo primero el paso I) y, después de que ha terminado la polimerización sigue el paso II).

Se prefiere que la polimerización para la obtención del polímero catiónico de acuerdo con el procedimiento de la presente invención sea llevada a cabo considerando por lo menos una de las siguientes opciones i) a v), en las que

i) el paso II) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso I), y/o

ii) el paso II) es llevado a cabo mediante polimerización del componente a) de monómero, componente c) de monómero y opcionalmente componente d) de monómero, y/o

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

iv) el paso I) es llevado a cabo mediante polimerización del componente a) de monómero, 10 a 10.000 ppm, preferiblemente 100 a 2.000 ppm, más preferiblemente 500 a 1.000 ppm, (referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico) de componente b) de monómero y opcionalmente componente c) de monómero, y/o

v) en el paso II), se produce 5 a 95 % en peso, preferiblemente 25 a 90 % en peso, más preferiblemente entre 35 y 75 % en peso, incluso más preferiblemente entre 50 y 60 % en peso de los componentes de polímero catiónico del polímero solubles en agua, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.

La temperatura de los pasos I) y II) individuales puede ser elegida libre e independientemente una de otra. Sin embargo, se prefiere que

i) el paso I) sea iniciado a una temperatura inferior a la temperatura del paso II), y/o

ii) el paso I) sea llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de -5 °C a 40 °C, preferiblemente en el intervalo de 20 °C a 30 °C, más preferiblemente la temperatura es mantenida constante durante el paso I), y/o

iii) el paso II) es llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de 70 °C a 120 °C, preferiblemente en el intervalo de 80 °C a 100 °C, más preferiblemente la temperatura es mantenida constante durante el paso II), y/o

iv) el paso I) es iniciado a una temperatura en el intervalo de -5 °C a 40 °C, preferiblemente en el intervalo de 15 °C a 25 °C, y calentado por la polimerización exotérmica bajo condiciones adiabáticas.

Se prefiere que la polimerización en los pasos I) y II) sea llevada a cabo mediante una polimerización en emulsión, preferiblemente mediante una polimerización en emulsión inversa. También se prefiere que los pasos I) y II), como se describió anteriormente, sean llevados a cabo en el mismo recipiente de polimerización. Puede usarse cualquier recipiente adecuado para la polimerización y conocido por la persona experta en la técnica, tal como un recipiente de vidrio o un reactor.

También se prefiere que la polimerización en emulsión inversa sea seguida por destilación por medio de la tecnología de polímero en dispersión líquida.

La persona experta en la técnica entiende que la polimerización en emulsión inversa indica generalmente procedimientos de polimerización de acuerdo con la siguiente definición: los monómeros hidrofílicos están dispersos en una fase hidrófoba de aceite. La polimerización es realizada directamente en esta partícula hidrofílica de monómero, por adición de iniciador.

Adicionalmente, se prefiere que después de la polimerización en emulsión inversa y antes de la adición de activador (como se define posteriormente en más detalle), se separen por destilación por lo menos una porción de agua y por lo menos una porción de los constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite, especialmente mediante tecnología LDP (Tecnología de Polímero en Dispersión Líquida). La tecnología LDP como tal es conocida por aquellos

expertos en la técnica; es descrita, por ejemplo, en el documento WO 2005/097834.

La información que sigue, a menos que se establezca de otra forma, aplica a todas las clases de polimerización en emulsión (considerando el paso I) y/o el paso II) como se definió anteriormente), por ejemplo a polimerización en emulsión en agua, la cual constituye entonces la fase continua, y especialmente también a la polimerización en emulsión inversa, en la cual la fase hidrófoba de aceite constituye la fase continua. Para la polimerización se usa un iniciador adecuado de polimerización. Se prefieren los iniciadores de polimerización rédox y/o por radicales libres activables por vía térmica.

Los iniciadores adecuados por radicales libres activables por vía térmica o el componente oxidante del par de iniciador rédox son en particular aquellos del tipo peroxi y azo. Estos incluyen peróxido de hidrógeno, ácido peracético, t-butil hidroperóxido, di-t-butil peróxido, dibenzoil peróxido, benzoil hidroperóxido, 2,4-diclorobenzoil peróxido, 2,5-dimetil-2,5-bis(hidroperoxi)hexano, ácido perbenzoico, t-butil peroxipivalato, t-butil peracetato, dilauroil peróxido, dicaprilil peróxido, diestearoil peróxido, dibenzoil peróxido, diisopropil peroxidicarbonato, didecil peroxidicarbonato, dieicosil peroxidicarbonato, di-t-butil perbenzoato, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio y perfosfato de sodio.

Tienen máxima preferencia los persulfatos (peroxodisulfatos), especialmente persulfato de sodio.

En el desempeño de la polimerización en emulsión, el iniciador es usado en una cantidad suficiente para iniciar la reacción de polimerización. Típicamente, el iniciador es usado en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 3 % en peso, en base a la totalidad del peso de los monómeros usados. La cantidad de iniciador es preferiblemente aproximadamente 0,05 a 2 % en peso y especialmente 0,1 a 1 % en peso, en base a la totalidad del peso de los monómeros usados.

Típicamente, la polimerización en emulsión es realizada a 0 °C a 100 °C. Puede ser ejecutada como un procedimiento en lote o en la forma de un procedimiento de alimentación. En el procedimiento de alimentación, se cargan inicialmente por lo menos una porción del iniciador de polimerización y opcionalmente una porción de los monómeros, y se calienta hasta temperatura de polimerización, y entonces se suministra el resto de la mezcla de polimerización, típicamente mediante varias alimentaciones separadas, una o más de las cuales comprenden los monómeros en forma pura o emulsificada, continuamente o paso a paso mientras se mantiene la polimerización. Se da preferencia al suministro del monómero en la forma de una emulsión de monómero. En paralelo al suministro de monómero, puede dosificarse más iniciador de polimerización.

En realizaciones preferidas, se carga inicialmente la totalidad de la cantidad de iniciador, es decir no hay dosificación adicional de iniciador en forma paralela a la alimentación de monómero.

En una realización preferida, el iniciador de polimerización por radicales libres activable por vía térmica es por ello cargado completamente al inicio, y se alimenta la mezcla de monómero, preferiblemente en la forma de una emulsión de monómero. antes de iniciar la alimentación de la mezcla de monómero, la carga inicial es llevada hasta la temperatura de activación del iniciador de polimerización por radicales libres activable por vía térmica, o a una temperatura mayor. Se considera que la temperatura de activación es la temperatura a la cual por lo menos la mitad del iniciador se ha descompuesto después de una hora.

En otro procedimiento preferido de preparación, el polímero catiónico es obtenido mediante polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de un sistema iniciador rédox. Un sistema iniciador rédox comprende por lo menos un componente de agente oxidante y por lo menos un componente de agente reductor, en cuyo caso los iones de metal pesado están presentes adicionalmente preferiblemente como un catalizador en el medio de reacción, por ejemplo sales de cerio, manganeso o hierro (II).

Son componentes adecuados de agente oxidante, por ejemplo, peróxidos y/o hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, tert-butil hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, diisopropilfenil hidroperóxido, dicitlohexil percarbonato, dibenzoil peróxido, dilauroil peróxido y diacetil peróxido. se prefieren peróxido de hidrógeno y tert-butil hidroperóxido.

Son componentes adecuados de agente reductor los sulfitos de metales alcalinos, ditionitos de metales alcalinos, hiposulfitos de metales alcalinos, hidrogenosulfito de sodio, Rongalit C (formaldehído sulfoxilato de sodio), mono- y dihidroxiacetona, azúcares (por ejemplo glucosa o dextrosa), ácido ascórbico y sales del mismo, producto de adición de acetona bisulfito y/o una sal de metal alcalino de ácido hidroximetanosulfónico. Se prefiere el hidrogenosulfito de sodio o metabisulfito de sodio.

Son componentes de agente reductor o catalizadores adecuados 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).

Las cantidades usadas de agente oxidante son de 0,001 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 0,005 a 1,0 % en peso y más preferiblemente de 0,01 a 0,5 % en peso, en base a la totalidad de peso de los monómeros usados. Los agentes reductores son usados en cantidades de 0,001 a 2,0 % en peso, preferiblemente de 0,005 a 1,0 % en peso y más preferiblemente de 0,01 a 0,5 % en peso, en base a la totalidad del peso de los monómeros usados.

Un sistema iniciador rédox particularmente preferido es el sistema de peroxodisulfato de sodio/hidrogenosulfito de sodio, por ejemplo de 0,001 a 5,0 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 0,001 a 2,0 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, especialmente de 0,005 a 1,0 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 0,005 a 1,0 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, más preferiblemente 0,01 a 0,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 0,01 a 0,5 % en peso de hidrogenosulfito de sodio.

Un sistema de iniciador rédox preferido particularmente de modo adicional es el sistema de t-butil hidroperóxido/peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico, por ejemplo de 0,001 a 5,0 % en peso de t-butil hidroperóxido, 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 t-butil hidroperóxido, 0,005 a 1,0 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,005 a 1,0 % en peso de ácido ascórbico, más preferiblemente 0,01 a 0,5 % en peso de t-butil hidroperóxido, 0,01 a 0,5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,01 a 0,5 % en peso de ácido ascórbico.

El polímero catiónico es preparado preferiblemente mediante polimerización en emulsión inversa, preparando primero separadamente una fase acuosa de los componentes solubles en agua y una fase de aceite. Después de ello, se mezclan mutuamente las dos fases, para obtener una dispersión agua-en-aceite. Se realiza la polimerización de la mezcla añadiendo un sistema iniciador rédox; opcionalmente, puede añadirse a continuación otro iniciador térmico o, si ya está presente, puede activarse térmicamente.

La fase acuosa comprende, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena, un agente de entrecruzamiento, un monómero catiónico y opcionalmente un monómero no cargado, y/o un monómero asociativo, y opcionalmente componentes adicionales. Otros componentes adecuados (como se define abajo en más detalle) son, por ejemplo, agentes de formación de complejos para sales tales como ácido dietilenetriaminapentaacético pentasodio, o compuestos que pueden ser usados para ajustar el pH y/o agentes estabilizantes, tales como ácido cítrico.

La fase de aceite comprende, por ejemplo, un emulsificante, un estabilizante, un aceite de alto punto de ebullición, un aceite de bajo punto de ebullición y/u opcionalmente un monómero asociativo. Adicionalmente, la fase de aceite puede comprender opcionalmente un monómero no iónico.

En una realización preferida de la presente invención, se añade componente d) (por lo menos un monómero asociativo con insaturación etilénica) a la fase de aceite en la polimerización en emulsión inversa.

En la polimerización en emulsión inversa, la temperatura puede ser mantenida constante o además puede elevarse. La elevación en la temperatura puede ser ejecutada continuamente o en etapas. por ejemplo, 0,2 a 10°C por minuto durante la polimerización, preferiblemente de 1 a 3°C por minuto. La elevación de la temperatura es controlada mediante la tasa de adición de iniciador. El valor de la temperatura de partida puede ser 0 a 30°C, preferiblemente 10 a 20°C.

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

En una realización particularmente preferida de la presente invención, la temperatura es mantenida constante durante la polimerización en emulsión inversa, en la que la temperatura es por lo menos 40 °C, preferiblemente 50 a 90 °C.

Si, en el contexto de la presente invención, la temperatura es mantenida constante en una polimerización, especialmente en una polimerización en emulsión inversa, esto significa que la temperatura es mantenida en un valor constante desde el inicio de la polimerización. Se considera que variaciones de +/- 5 °C, preferiblemente +/- 2 °C y especialmente +/- 1 °C durante el procedimiento de polimerización, son una temperatura constante (en base al valor deseado de temperatura constante). La temperatura es mantenida constante hasta que la polimerización ha terminado, lo cual es preferiblemente el caso después de una conversión de más de 90 % de los monómeros usados, más preferiblemente más de 95 % en peso y en especial preferiblemente en conversión completa (100 % en peso). La temperatura puede ser mantenida constante mediante el retiro, por enfriamiento, del calor de reacción que surge. El inicio de la polimerización es normalmente la adición del iniciador de polimerización, preferiblemente la adición de un sistema iniciador rédox. Normalmente, el sistema es calentado primero a la temperatura deseada y se espera una temperatura constante mientras se agita. A continuación se añade el iniciador de polimerización, como un resultado de lo cual comienza el procedimiento de polimerización. En una realización de la presente invención, la temperatura es mantenida constante en un valor por encima del punto de fusión del monómero asociativo usado.

Incluso es más preferido,

i) en ambos pasos I) y II), se emplean una fase acuosa y una fase de aceite, y/o

ii) la fase acuosa en el paso I) contiene por lo menos un monómero catiónico, por lo menos un agente de entrecruzamiento y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico, y/o

iii) la fase de aceite en el paso I) y/o paso II) contiene por lo menos un agente estabilizante, por lo menos un

aceite de bajo punto de ebullición, por lo menos un aceite de alto punto de ebullición y opcionalmente por lo menos un monómero asociativo, y/o

iv) la fase acuosa en el paso II) contiene por lo menos un monómero catiónico, opcionalmente por lo menos un monómero no iónico, y opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena, y/o

5 v) en el paso II), la mezcla de la fase acuosa y la fase de aceite es añadida completamente al recipiente de polimerización (reacción en lote) y después de ello se añaden de manera continua los iniciadores, y/o

vi) en el paso II), la mezcla de la fase acuosa y la fase de aceite es añadida continuamente al recipiente de polimerización (reacción continua) y los iniciadores son añadidos previamente a dicha mezcla o los iniciadores son añadidos continuamente y en paralelo a dicha mezcla, dentro del recipiente de polimerización.

10 Se prefiere también que en el paso II) se produzca $\geq 5\%$, preferiblemente $\geq 25\%$, con máxima preferencia $\geq 50\%$ en peso de los componentes de polímero catiónico del polímero solubles en agua, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.

En una realización preferida de la presente invención, el polímero catiónico es obtenido mediante polimerización de

15 a) por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico (componente a) de monómero,

b) por lo menos un agente de entrecruzamiento (componente b) de monómero,

c) opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena (componente c) de monómero,

20 en la que el polímero catiónico tiene una distribución por lo menos trimodal de peso molecular con i) por lo menos un primer pico (P1) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 10 Sved, en la que el primer pico (P1) está dividido en por lo menos dos picos (P1.1, P1.2, ... P.X) y con ii) por lo menos un segundo pico (P2) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≥ 10.000 Sved,

los componentes de polímero solubles en agua del polímero catiónico son entre 25 y 90 % en peso referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico,

y en la que la polimerización es llevada a cabo en dos pasos I) y II) subsiguientes, con:

25 I) polimerización de componente a) de monómero y componente b) de monómero,

II) polimerización de componente a) de monómero, opcionalmente componente c) de monómero y en la completa ausencia o en la presencia de < 10 ppm (referido a la totalidad de la cantidad de polímero) de componente b) de monómero,

30 en la que el paso II) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso I) y en la que en el paso II) se produce entre 25 y 90 % en peso de los componentes de polímero solubles en agua del polímero catiónico, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.

Dentro de esta realización, se prefiere más que

i) el componente a) de monómero comprenda por lo menos un monómero catiónico y por lo menos un monómero no iónico, y/o

35 ii) el componente b) de monómero sea empleado durante la polimerización de acuerdo con el paso I) en una cantidad de 30 a 490 ppm, más preferiblemente 50 a 400 ppm, (referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico) y el componente b) de monómero esté completamente ausente durante la polimerización de acuerdo con el paso II), y/o

iii) esté presente el componente c) de monómero, y/o

40 iv) el pico (P1.1) de peso molecular más bajo tenga un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 3 Sved, más preferiblemente de $\leq 1,5$ Sved, y el pico (P1.2) de mayor peso molecular tenga un promedio de coeficiente de sedimentación de > 3 Sved.

Dentro de esta realización, es incluso más preferido que

45 i) el monómero catiónico sea cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio o cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloilo)etil]azanio, y el un monómero no iónico sea acrilamida, y/o

ii) el componente b) de monómero sea seleccionado de N,N'-metilenbisacrilamida, pentaeritritil triacrilato o pentaeritritil tetraacrilato, y/o

iii) el componente c) de monómero sea ácido fórmico o hipofosfito de sodio.

La presente invención suministra además un procedimiento (como se definió anteriormente), en el que una dispersión inversa comprende el por lo menos un polímero catiónico como se definió anteriormente. Los procedimientos para la fabricación de tal dispersión inversa son descritos también en contexto con la polimerización en emulsión (inversa).

5 La dispersión inversa puede comprender adicionalmente por lo menos un (fase de) aceite, por lo menos un activador, por lo menos un agente estabilizante, opcionalmente por lo menos un agente de formación de complejos y opcionalmente aditivos adicionales. Preferiblemente, la dispersión inversa es una emulsión agua-en-aceite.

10 Los activadores, agente estabilizantes (estabilizantes) tales como emulsificantes, aceites tales como aceites de bajo punto de ebullición y aceites de alto punto de ebullición y/o cualquier otro componente como tal, que puede estar presente dentro de la dispersión inversa de la invención, son conocidos por aquellos expertos en la técnica. Estos compuestos pueden ser usados individualmente o en forma de mezclas.

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

20 Los tensioactivos no iónicos usados son preferiblemente alcoxilatos de alcoholes grasos. Los alcoxilatos de alcoholes grasos son también denominados como polialquilen glicol éteres. Los alcoxilatos de alcoholes grasos preferidos son alcoholes especialmente primarios alcoxilados, ventajosamente etoxilados, que tienen preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono y un promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el radical alcohol puede ser lineal o ramificado, preferiblemente ramificado con metilo en 2, o puede comprender radicales lineales y ramificados con metilo en una mezcla, como están presentes típicamente en radicales oxoalcohol. Sin embargo, son especialmente preferidos los etoxilatos de alcohol con radicales lineales formados de alcoholes de origen nativo o técnico con 12 a 18 átomos de carbono, formados por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol de grasa de sebo u oleil alcohol - o mezclas como derivables, 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 C₁₂-C₁₄ con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcohol C₉-C₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃-C₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 8 EO, alcoholes C₁₂-C₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de ellos tales como mezclas de alcohol C₁₂-C₁₄ con 3 EO y alcohol C₁₂-C₁₈ con 7 EO. Los grados reportados de etoxilación son promedios estadísticos que pueden ser un entero o una fracción, para un producto específico. Los etoxilatos de alcohol preferidos tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos, también es posible usar alcoholes grasos con más de 12 EO. Son ejemplos de ellos el alcohol graso de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. También es posible usar tensioactivos no iónicos que comprenden grupos EO y PO conjuntamente 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 de EO-PO-EO o copolímeros de PO-EO-PO. Se notará que también es posible usar tensioactivos no iónicos de alcoxilación mixta, en los cuales las unidades EO y PO no están presentes en bloques sino en distribución aleatoria. Tales productos son obtenibles mediante acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

40 Adicionalmente, los tensioactivos no iónicos adicionales usados pueden ser también alquil glicósidos o alquil poliglicósidos. La persona experta en la técnica entiende generalmente que alquil glicósidos o alquil poliglicósidos significan compuestos que se componen de por lo menos un fragmento de alquilo y por lo menos un fragmento de azúcar o de poliazúcar. Los fragmentos de alquilo se derivan preferiblemente de alcoholes grasos que tienen un número de átomos de carbono de 12 a 22, y fracciones de azúcar preferiblemente de glucosa, sacarosa o sorbitano.

Por ejemplo, es posible usar alquil glicósidos de la fórmula general (1)



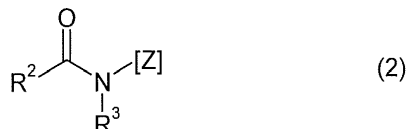
50 en la cual R¹ es un radical alifático primario de cadena recta o ramificada con metilo, especialmente ramificada con metilo en posición 2, que tiene de 8 a 22 y preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, y G es una unidad de glicósido que tiene 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. El grado x de oligomerización, que especifica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es cualquier número entre 1 y 10; x es preferiblemente 1,2 a 1,4.

55 Una clase adicional de tensioactivos no iónicos usados con preferencia, que son usados como el único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es aquella de alquil ésteres de ácido graso alcoxilados, preferiblemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, que tienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, especialmente metil ésteres de ácido graso como se describen, por ejemplo, en el documento japonés JP 58/217598, o que son preparados preferiblemente mediante el procedimiento descrito en el documento internacional WO-A-90/13533.

Pueden ser adecuados también tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo alquil-N,N-dihidroxietilamina, y del tipo de alcanolamida de ácido graso. La

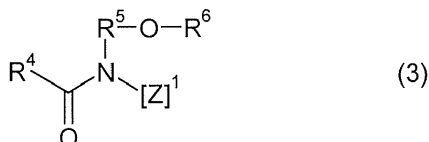
cantidad de estos tensioactivos no iónicos es preferiblemente no mayor que la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no mayor que la mitad de ella.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxi grasos de la fórmula (2),



- 5 en la cual $\text{R}^2\text{C}(=\text{O})$ es un radical acilo alifático que tiene 6 a 22 átomos de carbono, R^3 es hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y $[\text{Z}]$ es un radical polihidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácido polihidroxi graso son sustancias conocidas, que pueden ser obtenidas típicamente mediante introducción reductora de grupo amino a un azúcar reductor, con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina, y subsiguiente acilación con un ácido graso, un alquil éster de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

El grupo de las polihidroxi amidas de ácido graso incluye también compuestos de la fórmula (3)



- 15 en la cual R^4 es un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado que tiene 7 a 12 átomos de carbono, R^5 es un radical alquilo 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, dándose preferencia a radicales alquilo C_1 - C_4 o fenilo, y $[\text{Z}]^1$ es un radical polihidroxialquilo lineal cuya cadena alquilo está sustituida por al menos dos grupos hidroxilo, o derivados de este radical alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados. $[\text{Z}]^1$ es obtenido preferiblemente mediante introducción reductora de grupo amino en un azúcar, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa.
- 20 Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o con N-ariloxi puede ser convertidos entonces en las amidas deseadas de ácido polihidroxi graso, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331 mediante reacción con metil ésteres de ácido graso, en presencia de un alcóxido como catalizador.

- Los tensioactivos aniónicos usados son, por ejemplo, aquellos del tipo surfactante de sulfonato y sulfato. Los tensioactivo útiles del tipo sulfonato incluyen alquilbencenosulfonatos, preferiblemente alquilbencenosulfonatos C_9 - C_{13} , olefinsulfonatos, es decir mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos, y disulfonatos como se obtienen, por ejemplo, de monoolefinas C_{12} - C_{18} con enlaces dobles terminales o internos, mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados los alcanosulfonatos, preferiblemente alcanosulfonatos secundarios, que son obtenidos, por ejemplo, de alcanos C_{12} - C_{18} por sulfocloración o sulfoxidación con subsiguiente hidrólisis o neutralización. Igualmente adecuados son también los ésteres de ácidos α -sulfona grasos (éster sulfonatos), por ejemplo los metil ésteres α -sulfonados de ácidos grasos hidrogenados de coco, ácidos grasos de núcleo de palma o ácidos grasos de sebo.

- Otros tensioactivos aniónicos adecuados son glicerilésteres sulfonados de ácidos grasos. Se entiende que gliceril ésteres de ácidos grasos indican los mono-, di- y triésteres, y mezclas de ellos, como se obtienen en la preparación por esterificación de un monoglicerol con 1 a 3 mol de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 mol de glicerol. Los gliceril ésteres sulfonados preferidos de ácidos grasos 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 tensioactivos aniónicos adecuados son sulfatos de alcohol graso, por ejemplo alqu(en)il sulfatos. Los alqu(en)il sulfatos preferidos son las sales de metal alcalino y especialmente sales de sodio de los monoésteres sulfúricos de los alcoholes grasos C_{12} - C_{18} , por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, lauril alcohol, miristil alcohol, cetil alcohol o estearil alcohol, o de los oxo alcoholes C_{10} - C_{20} y aquellos monoésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Son adicionalmente preferidos los alqu(en)il sulfatos de la longitud de cadena mencionada, que comprenden un radical alquilo sintético de cadena recta, fabricado sobre una base petroquímica, que tienen comportamiento de degradación análogo a los compuestos equivalentes en base a materias primas químicas de grasa. En los intereses de la tecnología del lavado, se da preferencia a los sulfatos de alquilo C_{12} - C_{16} y sulfatos de alquilo C_{12} - C_{15} , y también sulfatos de alquilo C_{14} - C_{15} . Son tensioactivos aniónicos adecuados también sulfatos de 2,3-alquilo, que son preparados, por ejemplo, de acuerdo con los documentos de EEUU 3.234.258 o 5.075.041 y pueden ser obtenidos como productos comerciales de Shell Oil Company bajo el nombre DAN®.

También son adecuados los monoésteres sulfúricos de los alcoholes C_7 - C_{21} de cadena recta o ramificada etoxilados

con 1 a 6 mol de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉-C₁₁ ramificados con metilo en posición 2, con un promedio de 3,5 mol de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 EO.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales de ácido alquilsulfosuccínico, que son denominadas también como sulfosuccinatos o como ésteres sulfosuccínicos, y que son monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos y especialmente alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos comprenden radicales alcohol graso C₈-C₁₈ o mezclas de ellos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos comprenden un radical alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. Se da particular preferencia a su vez a sulfosuccinatos cuyos radicales alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución homóloga estrecha. De modo similar también es posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo, o sales de ellos.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son alquil carboxilatos, por ejemplo las sales de sodio de ácidos grasos saturados o insaturados, en los que el radical alquilo del alquil carboxilato es preferiblemente lineal.

En el contexto de la presente invención, el activador es seleccionado preferiblemente de alcoxilatos de alcohol graso, alquil glicósidos, alquil carboxilatos, alquibencenosulfonatos, alcanosulfonatos secundarios y sulfatos de alcohol graso, más preferiblemente seleccionados de alcoxilatos de alcohol graso. Un ejemplo de un alcoxilato preferido de alcohol graso es poli(3-6)etoxilato C₆-C₁₇ (secundario).

Adicionalmente, en el contexto de la presente invención se prefiere usar un activador que tenga un valor HLB (balance hidrofílico-lipofílico) (relativamente) alto. El activador tiene preferiblemente un valor HLB de 7 a 18, más preferiblemente de 8 a 15 y de modo especial preferiblemente de 9 a 13.

Los activadores con un elevado valor HLB son preferiblemente i) alcoxilatos de alcohol graso formados de alcoholes secundarios o mezclas de alcoholes que tienen 12 a 18 átomos de carbono y óxido de etileno u óxido de propileno, y ii) alquil glicósidos formados de sacarosa y alcoholes grasos C₈ a C₂₂. Son ejemplos de tales activadores los Synperonic 87K de Croda GmbH, Herrenpfad-Sud 33, 41334 Nettetal, Alemania; Croduret 40 u otros aceites hidrogenados de ricino (*ricinus oils*) etoxilados tales como Etocas 40 o Crodesta F110, todos de Croda, disponibles comercialmente.

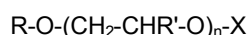
En una realización adicional de la presente invención, se prefiere el uso de una mezcla de por lo menos dos activadores, por lo menos un activador que tiene un elevado valor HLB y por lo menos un activador con un bajo valor HLB. El activador con un elevado valor HLB tiene preferiblemente un valor HLB de > 12 a 20, y el activador con un bajo valor HLB tiene preferiblemente un valor HLB de 1 a 12. En esta realización, el activador con un elevado valor HLB y el activador con un bajo valor HLB pueden estar presentes en cualquier relación deseada, conocida por aquellos expertos en la técnica. Preferiblemente, en la mezcla se usa 20 a 50 % en peso de activador con elevado valor HLB y 50 a 80 % en peso de activador con bajo valor HLB. De modo adicional preferiblemente, esta relación de activador con elevado valor HLB a activador con bajo valor HLB es ajustada de modo que el valor global HLB es 7 a 18, más preferiblemente 8 a 15 y de modo especial preferiblemente 9 a 13.

En estas mezclas de por lo menos dos activadores, los activadores con un elevado valor HLB usados son preferiblemente alquil glicósidos o polialquil glicósidos o polialquil oligoetilen óxido de glicósido en base a sacarosa o sorbitano y alcoholes grasos C₈ a C₂₂ tales como polietilen glicol sorbitano monoestearato o polioxietilen sorbitano monoestearato. Son ejemplos de tales activadores los Crillet 1, Crillet 3 o Crodesta F160 disponibles comercialmente, todos obtenibles de Croda. Los activadores usados con un bajo valor HLB son preferiblemente alquil glicósidos formados de sacarosa o sorbitano y alcoholes grasos o ácidos grasos C₈ a C₂₂, tales como sorbitano laurato o sorbitano estearato. Son ejemplos de tales activadores los Crill 1, Crill 3 o Crodesta F10 disponibles comercialmente, de Croda.

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

Los agentes estabilizantes adecuados son preferiblemente emulsificantes tales como emulsificantes poliméricos. Los emulsificantes típicos son emulsificantes aniónicos, por ejemplo laurilsulfato de sodio, tridecil eter sulfatos de sodio, sal de sodio de dioctilsulfosuccinato y sales de sodio de alquilaril polieter sulfonatos; y emulsificantes no iónicos, por ejemplo alquilaril polieter alcoholes y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno. De modo similar, el sorbitano trioleato es adecuado como un emulsificante.

Los emulsificantes preferidos tienen la siguiente fórmula general:



en la cual

R es alquilo C₆-C₃₀,

R' es hidrógeno o metilo,

X es hidrógeno o SO_3M ,

M es hidrógeno o un metal alcalino, y

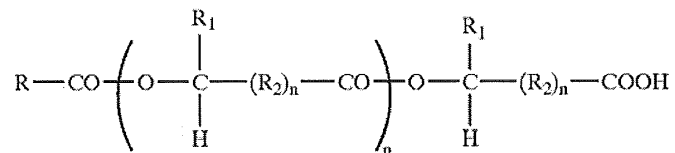
n es un entero de 2 a 100.

5 Por ejemplo en los documentos EP-A 172 025 o EP-A 172 724 se describen otros estabilizantes adecuados. Los estabilizantes preferidos son copolímeros de estearil metacrilato y ácido metacrílico.

De acuerdo con esta invención, se prefiere además emplear emulsificantes que tienen más de 30 átomos de carbono, preferiblemente más de 50 átomos de carbono, que contienen cadenas hidrófobas. El empleo de tal emulsificante como agente estabilizante da como resultado un dramático incremento en el efecto estabilizante para las partículas hidrofílicas de polímero dispersas en la fase continua hidrófoba. En general para ese propósito se reivindican todos los emulsificantes estabilizantes poliméricos que contienen más de 30 átomos de carbono, preferiblemente más de 50 átomos de carbono en sus cadenas hidrófobas. De modo opcional, esta cadena hidrófoba puede ser interrumpida después de cada 6, preferiblemente 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 perturba esencialmente el carácter hidrófobo de la cadena, con objeto de alcanzar los bajos valores HLB como se describe posteriormente. Las estructuras de bloque, injertadas o de peine, están preferiblemente en base a ácido polihidroxiesteárico. En la estructura de bloque, se prefieren los bloques AB o especialmente -ABA. En la estructura de bloque ABA, el bloque A es preferiblemente en base a ácido polihidroxiesteárico y el bloque B en base a óxido de polialquileño.

La concentración preferida de estos agentes estabilizantes está entre 0,1 % y 10 %, preferiblemente entre 1 % y 5 % en peso, referida a la totalidad del peso del polímero catiónico.

Los emulsificantes poliméricos son más preferiblemente un copolímero de bloque que tiene una fórmula general A-COO-B-OOC-A, en la cual B es el residuo divalente de un polialquilen glicol soluble en agua y A es el residuo de un ácido monocarboxílico complejo soluble en aceite. Tales emulsificantes poliméricos, así como su preparación, han sido divulgados en los documentos GB 2002400 y WO9607689, cuyo contenido es incorporado en esta memoria como referencia. Los emulsificantes, como se describen en el documento GB2002400, son emulsificantes en los que A tiene un peso molecular de por lo menos 500 y es el residuo de un ácido monocarboxílico complejo soluble en aceite, es decir ácido graso. Estos ácidos monocarboxílicos complejos pueden ser representados por la fórmula general:



en la cual

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

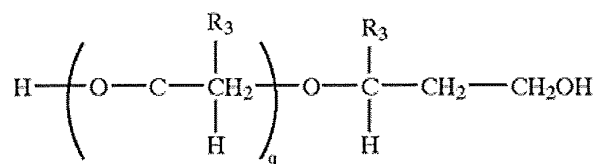
R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1 a C_{24} monovalente;

R^2 es un grupo hidrocarburo C_1 a C_{24} divalente;

n es cero o 1;

p es un entero de cero a 200.

35 Las unidades entre los paréntesis en la fórmula 1 pueden ser todas las mismas o pueden diferir respecto a R^1 , R^2 y n. La cantidad p no tendrá normalmente el mismo valor único para todas las moléculas del ácido complejo, sino que estará distribuida estadísticamente sobre un promedio de valor que está dentro del intervalo establecido, como es usual en materiales poliméricos. El componente B polimérico tiene un peso molecular de por lo menos 500 y es el residuo divalente de un polialquilen glicol soluble en agua que tiene la fórmula general



40 en la que

R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_3 ;

q es un entero desde 10 hasta 500.

Los emulsificantes preferidos usados más preferiblemente en la invención son por ejemplo PEG 30 Dipolihiidroxiestearato. Otro emulsificante similar para uso con la invención son copolímero (A-B-A) de bloque de polietilen glicol y ácido polihidroxiesteárico con un peso molar de aproximadamente 5.000.

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

10 Los aceites adecuados de alto punto de ebullición son, por ejemplo, 2-etilhexil estearato 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.

En una realización preferida de la presente invención, la dispersión inversa comprende por lo menos un agente estabilizante, en la que el agente estabilizante tiene una o más cadenas hidrófobas con más de 30 átomos de carbono, preferiblemente más de 50 átomos de carbono, más preferiblemente el agente estabilizante tiene una estructura de bloque ABA en base a ácido polihidroxiesteárico como bloque A y óxido de polialquilenos como bloque B.

- 15 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de un espesante o ayuda de deposición, que comprende por lo menos un polímero catiónico como se definió anteriormente o por lo menos una dispersión inversa como se definió anteriormente.

A continuación, la invención es ilustrada mediante ejemplos.

Ejemplos

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

Monómeros

ACM	Acrilamida
DMA3*MeCl	Cloruro de 2-trimetilamonioetil acrilato o cloruro de 2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio
DMAEMA*MeCl	Cloruro de 2-trimetilamonioetil metacrilato
BEM	behenil-25 metacrilato
MBA	metilen-bis-acrilamida (agente de entrecruzamiento)
TAAC	Cloruro de tetraalil-amonio (agente de entrecruzamiento)
PETIA	pentaeritritil tri/tetraacrilato (agente de entrecruzamiento)
TMPTA EOx	Trimetilolpropano tris(polietilen glicol éter) triacrilato (TMPTA EOx) (agente de entrecruzamiento)
NaHP	Hipofosfito de sodio (agente de transferencia de cadena)
C16EO25MAc	Alcohol graso C ₁₆ -C ₁₈ -(etilen glicol)25 eter metacrilato

Otros

Dehymuls LE	PEG 30 dipolihiidroxiestearato
Wako V 59	2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)
pphm	Partes por 100 partes de monómeros [que corresponde (10 a la potencia de 4) multiplicado por (ppm referidas a la cantidad total de polímero)]

Procedimientos generales de prueba

A menos que se establezca de otra manera, en los ejemplos que siguen se usan los siguientes procedimientos generales de prueba:

- 25 Determinación de viscosidad en medio acuoso

Haciendo referencia a los procedimientos de acuerdo con DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019, se usa el viscosímetro Brookfield modelo DV II, a menos que se establezca de otra forma en las siguientes tablas, a la velocidad de 10 o 60 revoluciones por minuto con la aguja no. 2, 3 o 6 especificada, para medir las viscosidades reportadas en mPas.

Determinación de viscosidad a 25 °C de producto en solución acuosa al 1 % en peso (aproximadamente 50 % en peso

de polímero activo) - la viscosidad Brookfield es medida usando un Brookfield DVII - ajustado con una aguja 3 a 10 rpm. La prueba es ejecutada en agua desionizada a 25 °C. La viscosidad inicial es definida como la viscosidad Brookfield medida dentro de 35 minutos de la hechura de la muestra.

- 5 Determinación de 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 Brookfield es medida usando un Brookfield DVII - ajustado con una aguja 2 a 60 rpm. La prueba es conducida en solución de cloruro de calcio de 100 ppm en agua desionizada a 25 °C. La viscosidad inicial es definida como la viscosidad Brookfield medida dentro de 2 horas de la hechura de la muestra.

Evaluación de la estabilidad de fase y de la viscosidad Brookfield

- 10 La viscosidad Brookfield es medida usando un viscosímetro Brookfield DV-E ajustado con una aguja LV2 a 60 rpm. La prueba es conducida de acuerdo con las instrucciones del instrumento. La viscosidad inicial es definida como la viscosidad Brookfield medida dentro de 24 horas de la hechura de la muestra. Las muestras son almacenadas en jarras de vidrio con una tapa de rosca y maduradas en reposo en una temperatura ambiente constante mantenida a 35 °C. La estabilidad física es evaluada mediante observación visual del producto en la jarra de vidrio en reposo.
- 15 Se estima que los productos son estables cuando no se observa capa clara en el fondo de la jarra. Se estima que los productos son inestables cuando en el fondo de la jarra se observa una capa clara. La viscosidad Brookfield de la muestra madurada es medida después de vaciar manualmente la jarra, para homogenizar la muestra.

Determinación de la pendiente de viscosidad

- 20 Se prepara gravimétricamente agua acidificada, mediante adición de aproximadamente 0,1 ppm de ácido clorhídrico a agua desionizada. Se prepara una serie de soluciones acuosas de polímero para abarcar de manera logarítmica entre 0,01 y 1 por ciento de peso de polímero del polímero en dicha agua ácida. Cada solución de solvente de polímero es preparada gravimétricamente, mediante mezcla de polímero y solvente con un SpeedMixer DAC 150 FVZ-K (hecho por FlackTek Inc. de Landrum, Carolina del Sur) por 1 minuto a 2.500 rpm en una taza Max 60 o taza Max 100 hasta el porcentaje en peso objetivo de polímero, de la solución acuosa de polímero. Se mide la viscosidad como una función de la tasa de cizallamiento de cada solución de solvente y polímero, a 40 diferentes tasas de cizallamiento, usando un reómetro Anton Paar con una cabeza de medición DSR 301 y geometría de cilindro concéntrico. El diferencial de tiempo para cada medición es logarítmico, sobre el intervalo de 180 y 10 segundos y el intervalo de tasa de cizallamiento para las mediciones es 0,001 a 500 1/s (mediciones tomadas desde la tasa baja de cizallamiento hasta la tasa alta de cizallamiento).
- 30 Se ajustaron viscosidades de 0,2 Pa s y mayores a una tasa de cizallamiento de 0,01 1/s, como una función del porcentaje en peso de polímero de la solución de polímero en solvente acuoso, usando la ecuación $Y = bX^a$, en la que X era la concentración de polímero en la solución de polímero en solvente, Y era la viscosidad de solución del polímero en solvente, b era la viscosidad extrapolada de solución de polímero en solvente, cuando X es extrapolado a uno por ciento en peso y el exponente a es la potencia que incrementa la viscosidad con la concentración de polímero, definida en esa memoria como la pendiente de viscosidad, sobre el intervalo de concentración del polímero en el que el exponente a es el valor máximo.
- 35

Uso de los polímeros de la invención en formulación estándar de suavizantes para tela

W3: Preparación de un suavizante de tela (contenido activo 5,5 %) de metosulfato de éster de diácido graso de sebo y metiltris(hidroxietil)amonio parcialmente hidrogenado.

- 40 La formulación suavizante para tela tiene un pH de 2,7 y comprende 5,5 % en peso de metosulfato de éster de diácido graso de sebo y metiltris(hidroxietil)amonio (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 W3 de suavizante para tela.

- 45 El espesante es añadido gradualmente a temperatura ambiente a la formulación particular de suavizante para tela, y se agita hasta que la formulación está homogénea.

La viscosidad Brookfield es medida 2h después de la preparación usando el viscosímetro Brookfield modelo DV II a la velocidad de 10 revoluciones por minuto con la aguja especificada no.6, reportada en mPas. En la tabla 2 se compilan los resultados.

Determinación de las partes soluble e insoluble del polímero usando la ultracentrifugación analítica (AUC)

- 50 Preparación de la muestra: se diluyó la muestra con agua destilada hasta 2 g de polímero/litro y se agitó durante la noche con agitador magnético. Después de ello, se diluyó esta solución hasta 1 g/l usando solución 0,2 M de NaNO_3 ajustada a pH 4 con HCl. Se dejó equilibrar la solución resultante (1 g de polímero/litro, 0,1 M de NaNO_3 , pH 4), mediante agitación por 2 horas. Se han registrado pruebas de velocidad de sedimentación usando un Beckman Optima XL-I (Beckman Instruments, Palo Alto, EEUU) con sistema de detección óptica con interferencia (longitud de onda 675

nm). Se varió la velocidad de centrifugación, entre 1.000 rpm y 45.000 rpm.

Se determinaron el coeficiente de sedimentación, definido como un valor de la mediana para cada fracción, también llamado "promedio de coeficiente de sedimentación" y la concentración de una fracción que sedimenta, usando un software estándar de análisis (SEDFIT) usando la densidad y viscosidad del solvente, y un incremento del índice de refracción específico del polímero. El coeficiente de sedimentación está en unidades de Sved ($1 \text{ Sved} = 10^{-13}$ segundos). La desviación estándar para la determinación de fracción de peso y coeficientes de sedimentación de polímeros solubles en agua e hinchables en agua, entrecruzados, es 3 %, 10 % y hasta 30 % respectivamente. El porcentaje en peso del polímero soluble se basa en el valor AUC.

Determinación del peso molecular para la parte soluble de los polímeros, usando del Fraccionamiento de Flujo de Campo (FFF) analítico

Preparación de la muestra: se diluyó la muestra con agua destilada hasta 2 g de polímero/litro y se agitó con agitador magnético durante la noche. Después de ello, se diluyó esta solución hasta 1 g/l usando solución 0,2 M de NaNO_3 ajustada a pH 4 mediante HCl. Se dejó equilibrar la solución resultante (1 g de polímero/litro, 0,1 M de NaNO_3 , pH 4) mediante agitación por 2 horas. Con objeto de retirar las partículas de gel y aceite, se sometió esta muestra a centrifugación a 10.000 rpm por 20 horas. Se retiró la fase central clara, para el análisis con el Fraccionamiento de Flujo de Campo.

Equipo FFF y parámetros de medición: Eclipse AF4 (Wyatt) equipado con detector Heleos 2 de dispersión de luz láser y detector R.I. Optilab T-Rex. de concentración (índice de refracción), canal de separación largo con espaciador W 350 μm , flujo de inyección: 0,15 ml/min, tiempo de foco: 3 min, membrana: Millipore reg. celulosa con corte de peso molecular 10kD. Se usó el valor dn/dc de 0,14 ml/g para la evaluación de los datos de dispersión de luz (modelo Zimm). En el caso en que la muestra haya contenido todavía trazas de microgel, esta señal no fue incluida en el intervalo de evaluación.

Procedimiento de preparación del retazo de tela y prueba

Se evaluaron telas bajo condiciones de lavado NA Top Load usando lavadoras de la serie Kenmore FS 600 y/u 80. Las lavadoras son ajustadas a: temperatura de lavado/enjuague 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 en algodón 100 %. Los retazos de prueba están incluidos en este paquete y comprenden toallas Euro Touch de tejido de rizo de algodón 100 % (comprados a Standard Textile, Inc. Cincinnati, OH). Se retiran los tintes de los paquetes de acuerdo con el procedimiento de Fabric Preparation-Stripping and Desizing, antes de ejecutar la prueba. Se añade detergente Tide Free líquido (1x de la dosificación recomendada), bajo la superficie del agua después de que la máquina está llena por lo menos a la mitad. Una vez se detiene el flujo de agua y la lavadora comienza a agitar, se añade el paquete de tela limpia. Cuando la máquina está casi llena con agua de enjuague, y antes de iniciar la agitación, se añade lentamente la composición de prueba de cuidado de la tela (1x dosificación), asegurando que ninguna parte de la composición de prueba de cuidado de la tela entre en contacto directo con el retazo de prueba o el paquete de tela. Cuando se completa el ciclo de lavado/enjuague, cada paquete de tela húmeda es transferido a un secador correspondiente. El secador usado es un secador Maytag de serie comercial (o equivalente), con controlador de tiempo ajustado para 55 minutos en el ajuste algodón/alto calor/secado por tiempo. Este procedimiento es repetido por total de tres (3) ciclos completos de lavado-secado. Después del tercer ciclo de secado y una vez el secado se detiene, se retiran 12 toallas de rizo de cada paquete de tela, para análisis de deposición activa. Las telas son colocadas entonces en una sala de evaluación con temperatura constante/humedad relativa (21 °C, 50 % de humedad relativa) controladas, por 12-24 horas, y entonces son clasificadas respecto a la suavidad y/o deposición activa.

El procedimiento de Preparación de Tela - Retiro del apresto y de los tintes, incluye el lavado del paquete de tela limpia (2,5 Kg de tela que comprende 100 % de algodón) incluyendo los retazos de prueba de toalla EuroTouch de tejido de rizo de algodón 100 %, por 5 ciclos consecutivos de lavado, seguido por un ciclo de secado. Se usa un detergente líquido AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists) High Efficiency (HE), para retirar el apresto y los tintes de los retazos de tela de prueba y paquete de tela limpia (1x dosificación recomendada por ciclo de lavado). Las condiciones de lavado son como sigue: lavadoras serie Kenmore FS 600 y/u 80 (o equivalente), ajustadas a: temperatura lavado/enjuague 48 °C/48 °C, dureza del agua igual a 0 gpg, ciclo normal de lavado, y carga de tamaño medio (64 litros). El controlador de tiempo del secador es ajustado para 55 minutos en el ajuste algodón/alto/secado por tiempo.

Procedimiento de medición de silicona

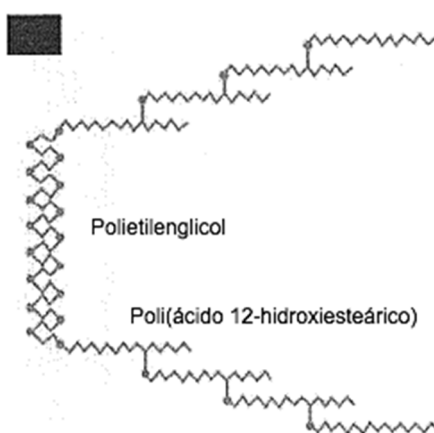
La silicona es extraída de aproximadamente 0,5 gramos de tela (tratada previamente de acuerdo con el procedimiento de tratamiento de retazo de tela) con 12 ml de tolueno:metilisobutil cetona 50:50 o etanol:metilisobutil cetona 15:85 en viales de escintilación de 20 ml. Se agitan los viales en un agitador de vórtice de pulsos por 30 minutos. Se cuantifica la silicona en el extracto, usando espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES). los estándares de calibración de ICP de concentración conocida de silicona son preparados usando la misma o una materia prima de silicona de tipo estructuralmente comparable con los productos que están en prueba. El intervalo de trabajo del procedimiento es 8 – 2.300 μg de silicona por gramo de tela. Las concentraciones mayores que 2.300 μg

de silicona por gramo de tela pueden ser evaluadas mediante dilución subsiguiente. Se determina el índice de eficiencia de deposición de silicona, calculando como un porcentaje, cuanta silicona es recuperada mediante la técnica de medición mencionada anteriormente, versus cuanta es liberada vía los ejemplos de formulación. El análisis es ejecutado sobre toallas de tejido de rizo (toalla EuroSoft, suministrada por Standard Textile, Inc, Cincinnati, OH) que ha sido tratada de acuerdo con el procedimiento de lavado delineado en esta memoria.

Agentes estabilizantes usados en los ejemplos

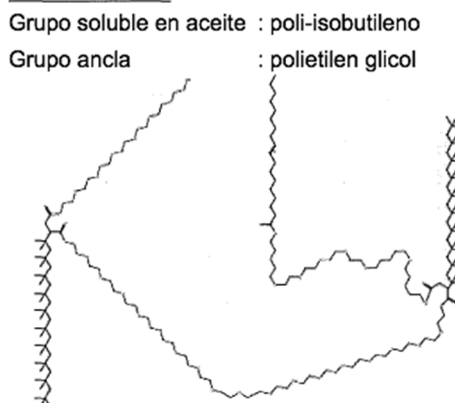
Agente estabilizante A (copolímero no iónico de bloque): Poligliceril-dipolihiidroxiestearato con número CAS 144470-58-6.

Agente estabilizante B es un copolímero no iónico de bloque ABA con peso molecular de aproximadamente 5.000g/mol, y un valor de balance hidrófobo lipofílico (HLB) de 5 a 6, en el que el bloque A está construido en base a ácido polihidroxiesteárico y el bloque B en base a óxido de polialquileno.



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

Agente estabilizante D (copolímero no iónico de bloque): tensioactivo estabilizante Alcyl polietilenglicol poli-isobuteno con HLB 5-7.



Ejemplo 1 (CE1) comparativo

Síntesis del polímero catiónico

Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 1,23 g (0,5 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,
- 0,7 g (0,29 pphm) de una solución acuosa de dietilentriamina pentaacetato de pentasodio,
- 5 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
- 326,66 g (100,0 pphm) de metil cloruro de dimetilaminoetilmetacrilato transformado en cuaternario,

Se prepara una fase de aceite mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 10 8,0 g (2,45 pphm) de sorbitano tri-oleato (75 % en hidrocarburo alifático desaromatizado) punto de ebullición entre 160 °C hasta 190 °C,
- 67,8 g (5,22 pphm) de un estabilizante polimérico (copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)
- 151,29 g (61,75 pphm) de 2-etilhexil estearato, y
- 15 60,2 g (24,57 pphm) de solvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

- 20 Se mezclan conjuntamente las dos fases en una relación de 41,8 partes de fase de aceite a 58,2 partes de fase acuosa bajo alto cizallamiento, para formar una emulsión agua-en-aceite. Se transfiere la emulsión resultante agua-en-aceite a un reactor equipado con un tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. Se purga la emulsión con nitrógeno, para retirar el oxígeno.

La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario, de modo que hay un incremento de temperatura de 2 °C/min. Una vez se ha logrado la isoterma, se añade en dos pasos un iniciador por radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) (el segundo paso después de 45 min) y se mantiene la emulsión a 85 °C por 75 minutos.

- 25 Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil, para dar un producto final de 50 % de sólidos de polímero.

A este producto se añaden 34,3 g (14,0 pphm) de un alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % poli(óxido de etileno)], (número CAS 84133-50-6).

Ejemplo 2 (CE2) comparativo

- 30 Síntesis del polímero catiónico

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero catiónico adecuado.

Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 1,88 g (0,5 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,
- 35 1,07 g (0,29 pphm) de una solución acuosa de dietilentriaminapentaacetato de pentasodio,
- 220,37 g (58,77 pphm) de agua,
- 3,75 g (0,01 pphm) de metilen-bis-acrilamida (solución acuosa al 1 %),
- 0,75 g (0,2 pphm) de ácido fórmico
- 281,25 g (60,0 pphm) de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (solución acuosa al 80% de DMA3*MeCl), y
- 40 300,00 g (40,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %).

Se prepara una fase de aceite mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 12,245 g (2,45 pphm) de sorbitano tri-oleato (75 % en hidrocarburo alifático desaromatizado) punto de ebullición

entre 160 °C hasta 190 °C,

103,825 g (5,22 pphm) de un estabilizante polimérico, copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico (18,87 % en solvente)

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

5 99,97 g (26,66 pphm) de solvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

10 Se mezclan conjuntamente las dos fases en una relación de 37 partes de fase de aceite a 63 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. Se añaden 0,21 g (0,056 pphm) de 2,2-azobis(2-metilbutironitrilo) y la emulsión es purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

15 La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario, tal que ocurre un incremento de temperatura de 2°C/min. Después de completarse la isoterma, se mantiene la emulsión a 85 °C por 60 minutos. La reducción de monómero residual es iniciada con 72,7 g (0,25 pphm) de butil hidroperóxido terciario (1,29 % en solvente) y 82,2 g (0,25 pphm) de metabisulfito de sodio (1,14 % en emulsión) (tiempo de alimentación de 3 horas).

Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil para dar un producto final, es decir una dispersión que contiene 50 % de sólidos de polímero.

A este producto se añaden 52,5 g (14,0 pphm) de alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], (número CAS 84133-50-6).

20 **Ejemplo 3 (CE3) comparativo**

Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

2,26 g (0,5 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,

2,25 g (0,2 pphm) de una solución acuosa (40 %) de dietilentriamina pentaacetato de pentasodio,

25 170,55 g (37,90 pphm) de agua,

9,00 g (0,10pphm) 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 cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (DMA3*MeCl solución acuosa al 80 %), y

30 360,00 g (40,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %).

Se prepara una fase de aceite mediante mezcla conjunta de 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 estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico (18,87 % en solvente),

35 354,15 g (78,7 pphm) de 2-etilhexil estearato, y

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

40 Se mezclan conjuntamente las dos fases en una relación de 43 partes de fase de aceite a 57 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. Se añaden 0,11 g (0,025 pphm) de 2,2-azobis(2-metilbutironitrilo) y la emulsión es purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

45 La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario (un tiro: 2,25 g (1 % en solvente / 0,005 pphm)), tal que ocurre un incremento de temperatura de 1,5 °C/min. Después de completarse la isoterma se mantiene la emulsión a 85 °C por 60 minutos. La reducción de monómero residual es iniciada con 18,25 g (0,25 pphm) de butil hidroperóxido terciario (6,16 % en solvente) y 21,56 g (0,25 pphm) de metabisulfito de sodio (5,22 % en emulsión) (tiempo de alimentación de 1,5 horas).

Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil para dar un producto final, es decir una dispersión

que contiene 50 % de sólidos de polímero.

A este producto se añaden 63,0 g (14.0 pphm) de alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], (número CAS 84133-50-6).

Ejemplo 4 (CE4) comparativo

- 5 Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

2,26 g (0,5 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,

2,25 g (0,2 pphm) de una solución acuosa (40 %) de dietilentriaminapentaacetato de pentasodio,

170,55 g (37,90 pphm) de agua,

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

0,90 g (0,2 pphm) de ácido fórmico

337,50 g (60,0 pphm) de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (DMA3*MeCl solución acuosa al 80 %), y

- 15 360,00 g (40,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %).

Se prepara una fase de aceite mediante mezcla conjunta de 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 estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico (18,87 % en solvente),

- 20 354,15 g (78,7 pphm) de 2-etilhexil estearato, y

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

- 25 Se mezclan conjuntamente las dos fases en una relación de 43 partes de fase de aceite a 57 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. Se añaden 0,11 g (0,025 pphm) de 2,2-azobis(2-metilbutironitrilo) y la emulsión es purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

- 30 La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario (un tiro: 2,25 g (1 % en solvente / 0,005 pphm), tal que ocurre un incremento de temperatura de 1,5 °C/min. Después de completarse la isoterma se mantiene la emulsión a 85 °C por 60 minutos. La reducción de monómero residual es iniciada con 18,25 g (0,25 pphm) de butil hidroperóxido terciario (6,16 % en solvente) y 21,56 g (0,25 pphm) de metabisulfito de sodio (5,22 % en emulsión) (tiempo de alimentación de 1,5 horas).

Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil para dar un producto final, es decir una dispersión que contiene 50 % de sólido de polímero.

- 35 A este producto se añaden 63,0g (14.0 pphm) de alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], (número CAS 84133-50-6).

Ejemplo 1

Síntesis del polímero catiónico

Se prepara una fase (1) acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 40 1,41 g (0,31 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,

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

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

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

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

3,55g (0,0394 pphm) de pentaeritritil tri/tetraacrilato (solución al 5 % en propilen glicol).

Se prepara una fase (1) de aceite mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

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

5 77,89 g (3,27 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)

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

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

10 Se mezclan conjuntamente las dos fases (1) en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión es purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

15 La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario, tal que ocurre un incremento de temperatura de 1,5 °C/min.

Una vez se ha alcanzado la temperatura máxima, se alimentan simultáneamente 3,65 g (0,05 pphm) de butil hidroperóxido terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 4,31 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 15 min, (durante la alimentación va hasta 85 °C).

20 Se añadieron dentro del reactor 0,90 g (0,2 pphm) de un iniciador por radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo, CAS: 13472-08-7) [con la fase (1) acuosa/aceite polimerizada] y se agitó por 5 min. a 85 °C.

Entonces se alimenta continuamente la siguiente mezcla de fase (2) acuosa/aceite durante 60 min.

Se prepara una fase (2) acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

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

25 0,80 g (0,07 pphm) de una solución acuosa al 40 % de dietilentriamina pentaacetato de pentasodio,

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

126,56 g (22,5 pphm) de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (solución acuosa al 80%),

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

30 3,57g (0,675 pphm) de ácido fórmico (solución acuosa al 85 %)

Se prepara una fase (2) de aceite mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

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

48,51 g (2,03 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)

35 130,59 g (29,02 pphm) de 2-etilhexil estearato, y

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

40 Se mezclan conjuntamente las dos fases (2), en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro.

Después de la alimentación de la mezcla de fase (2) acuosa/de aceite se mantiene por 30 min. a 85 °C.

Entonces se alimentan simultáneamente 14,62 g (0,2 pphm) de butil hidroperóxido terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 17,25 g (0,2 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 90 min. (deso. quim.).

Después de la desodorización química (deso. quim.), se añade un iniciador por radicales libres (2,2'-azobis(2-

metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) en un paso y se mantiene la emulsión a 85 °C por 60 minutos.

Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos de polímero.

- 5 A este producto se añaden 63,00 g (14,0 pphm) de alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], (número CAS 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, 9.1, 11.1, 13.1, 15.1, 17.1, 19.1, en la Tabla 1 están preparados de acuerdo con el mismo procedimiento, que el descrito anteriormente para el Ejemplo 1.

Ejemplo 2

10 Síntesis del polímero catiónico

Se prepara una fase (1) acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 1,13 g (0,25 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,
- 1,07 g (0,095 pphm) de una solución acuosa al 40 % de dietilentriaminapentaacetato de pentasodio,
- 15 108,25 g (24,06 pphm) de agua,
- 168,75 g (30,0 pphm) de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (solución acuosa al 80%),
- 180,00 g (20,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),
- 3,55 g (0,0394 pphm) de pentaeritritil tri/tetraacrilato (solución al 5 % en propilen glicol)

- 20 Se prepara una fase (1) de aceite, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 36,75 g (1,23 pphm) de PEG 30 dipolihidroxistearato, Dehymuls LE, (15 % en solvente),
- 62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)
- 168,57 g (37,46 pphm) de 2-etilhexil estearato, y
- 25 40,61 g (9,03 pphm) de solvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

- 30 Se mezclan conjuntamente las dos fases (1) en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión es purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario, tal que ocurre un incremento de temperatura de 1,5 °C/min.

- 35 Una vez se ha alcanzado la temperatura máxima, se alimentan simultáneamente 3,65 g (0,05 pphm) de butil hidroperóxido terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 4,31 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 15 min, (durante la alimentación va hasta 85 °C).

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

Entonces se alimenta continuamente la siguiente mezcla de fase (2) acuosa/aceite durante 90 min.

- 40 Se prepara una fase (2) acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

- 1,13 g (0,25 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,
- 1,07 g (0,095 pphm) de una solución acuosa al 40 % de dietilentriaminapentaacetato de pentasodio,
- 109,17 g (24,26 pphm) de agua,
- 168,75 g (30,0 pphm) de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (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 (2) de aceite, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

5 73,50 g (2,45 pphm) de PEG 30 dipolihidroxistearato, Dehymuls LE, (15 % en solvente),

62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)

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

10 0,05 g (0,01 pphm) de solvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

Se mezclan conjuntamente las dos fases (2), en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro.

Después de la alimentación de la mezcla de fase (2) acuosa/de aceite, se mantiene por 30 min. a 85 °C.

15 Entonces se alimentan simultáneamente 14,62 g (0,2 pphm) de butil hidroperóxido terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 17,25 g (0,2 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 90 min. (deso. quim.).

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

20 Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos de polímero.

A este producto se añaden 63,00 g (14,0 pphm) de alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], (número CAS 84133-50-6) y 27,00 g (1,5 pphm) de ácido cítrico (solución acuosa al 25 %).

Ejemplo 3

25 Síntesis del polímero catiónico

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

0,20 g (0,05 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,

0,19 g (0,02 pphm) de una solución acuosa al 40 % de dietilentriaminapentaacetato de pentasodio,

30 28,21 g (7,05 pphm) de agua,

30,00 g (6,00 pphm) de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (solución acuosa al 80%),

32,00 g (4,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

3,15 g (0,0394 pphm) de pentaeritritil tri/tetraacrilato (solución al 5 % en propilen glicol)

35 Se prepara una fase (1) de aceite mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

6,53 g (0,25 pphm) de PEG 30 dipolihidroxiestearato (15 % en solvente),

11,02 g (0,52 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)

29,96 g (7,49 pphm) de 2-etilhexil estearato, y

40 14,72 g (3,68 pphm) de solvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

Se mezclan conjuntamente las dos fases (1) en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es

transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión es purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario tal que ocurre un incremento de temperatura de 1,5 °C/min.

- 5 Una vez se ha alcanzado la temperatura máxima, se alimentan simultáneamente 3,25 g (0,05 pphm) de butil hidroperóxido terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 3,83 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 15 min, (durante la alimentación va hasta 85 °C).

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

- 10 Entonces se alimenta continuamente la siguiente mezcla de fase (2) acuosa/aceite durante 120 min.

Se prepara una fase (2) acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

1,80 g (0,45 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,

1,70 g (0,17 pphm) de una solución acuosa al 40 % de dietilentriaminapentaacetato de pentasodio,

- 15 274,44 g (68,61 pphm) de agua,

270,00 g (54,0 pphm) de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (solución acuosa al 80%),

288,00 g (36,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

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

- 20 Se prepara una fase (2) de aceite mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

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

99,63 g (4,7 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)

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

- 25 74,64 g (18,66 pphm) de solvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

Se mezclan conjuntamente las dos fases (2), en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro.

- 30 Después de la alimentación de la mezcla de fase (2) acuosa/de aceite se mantiene por 30 min. a 85 °C.

Entonces se alimentan simultáneamente 12,99 g (0,2 pphm) de butil hidroperóxido terciario (solución al 6,16 % en solvente) y 15,33 g (0,2 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 90 min. (deso. quim.).

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

- 35 Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos de polímero.

A este producto se añaden 56,00 g (14,0 pphm) de alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], (número CAS 84133-50-6) y 24,00 g (1,5 pphm) de ácido cítrico (solución acuosa al 25 %).

- 40 **Ejemplo 4**

Síntesis del polímero catiónico

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

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

1,07 g (0,095 pphm) de una solución acuosa al 40 % de dietilentriaminapentaacetato de pentasodio,
108,25 g (24,06 pphm) de agua,

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

5 180,00 g (20,0 pphm) de acrilamida (solución acuosa al 50 %),

3,55 g (0,0394 pphm) de pentaeritritil tri/tetraacrilato (solución al 5 % en propilen glicol)

Se prepara una fase de aceite (1) mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

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

10 62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)

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

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

15 Se mezclan conjuntamente las dos fases (1) en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión es purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

La polimerización es ejecutada mediante adición paso a paso de una pareja rédox de metabisulfito de sodio y butil hidroperóxido terciario, tal que ocurre un incremento de temperatura de 1,5 °C/min.

20 Una vez se ha alcanzado la temperatura máxima, se alimentan simultáneamente 3,65 g (0,05 pphm) de butil hidroperóxido terciario (6,16 % solución en solvente) y 4,31 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 15 min. (durante la alimentación va hasta 85 °C).

Entonces se añade dentro del reactor la siguiente mezcla de fase (2) acuosa/de aceite, y se agita por 30 min., durante este tiempo va hasta 85 °C.

25 Se prepara una fase (2) acuosa de componentes solubles en agua, mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

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

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

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

30 168,75 g (30,0 pphm) de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato transformado en cuaternario (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 (2) de aceite mediante mezcla conjunta de los siguientes componentes:

35 73,50 g (2,45 pphm) de PEG 30 dipolihidroxiestearato (15 % en solvente),

62,24 g (2,61 pphm) de un estabilizante polimérico de copolímero de estearil metacrilato-ácido metacrílico: (18,87 % en solvente)

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

40 0,05 g (0,01 pphm) de solvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 160 °C y 190 °C.

Se mezclan conjuntamente las dos fases (2) (modo de lote) en una relación de 40 partes de fase de aceite a 60 partes de fase acuosa, bajo elevado cizallamiento para formar una emulsión agua-en-aceite. La emulsión resultante agua-en-aceite es transferida a un reactor equipado con tubo de introducción de nitrógeno, agitador y termómetro.

Después de la adición dentro del reactor de la mezcla de fase (2) acuosa/de aceite, y agitación por 30 min.,

se alimentan simultáneamente 14,62 g (0,2 pphm) de butil hidroperóxido terciario (6,16 % solución en solvente) y 17,25 g (0,2 pphm) de metabisulfito de sodio (emulsión al 5,24 %) por 120 min. (polim./deso. quim.).

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

- 5 Se lleva a cabo destilación al vacío para retirar agua y solvente volátil para dar un producto final de 50 % de sólidos de polímero.

A este producto se añaden 63,00 g (14,0 pphm) de alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], (número CAS 84133-50-6) y 27,00 g (1,5 pphm) de ácido cítrico (solución acuosa al 25 %).

- 10 Los Ejemplos 6.1., 6.2, 7.1, 8.1, 10.1, 12.1, 14.1, 16.1, 18.1 en la Tabla 1 están preparados de acuerdo con el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el Ejemplo 4.

Tabla 1: Vista general de todos ejemplos

Ejemplo	Relación en % en peso de paso I /paso II	ppm de PETIA /polímero	% de ácido fórmico /polímero	% de hipofosfito de sodio/polímero	% de Dehymuls % /polímero	% de Wako V 59 /polímero	Condiciones de proceso para componentes de polímero solubles en agua
CE1	100:0	MBA 1.200		0,020	Sorbitano trioleato 2,45		
CE2	100:0	MBA 100	0,200		Sorbitano trioleato 2,45		
CE3	100:0	TAAC 1.000	0,200		2,45		
CE4	100:0	TMPTA 1.000	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

(continuación)

Ejemplo	Relación en % en peso de paso I /paso II	ppm de PETIA /polímero	% de ácido fórmico /polímero	% de hipofosfito de sodio/polímero	% de Dehymuls % /polímero	% de Wako V 59 /polímero	Condiciones de proceso para componentes de polímero solubles en agua
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
11.1	39,5:60,5	394	1,287		3,94	0,27	alimentación continua
12.1	39,5:60,5	394	1,287		3,94		lote
13.1	39,5:60,5	394		0,0515	3,94	0,27	alimentación continua
14.1	39,5:60,5	394		0,0515	3,94		lote
15.1	56:44	94		0,086	3,53	0,22	alimentación continua
16.1	56:44	394		0,086	3,53		lote
17.1	90:10	394			2,70	0,05	alimentación continua
18.1	90:10	394			2,70		lote
19.1	70:30	394	0,540		3,19		alimentación continua

En los ejemplos anteriores, los componentes individuales, como se mencionan en la primera línea de la tabla, 1 son empleados solamente dentro de aquellos ejemplos que contienen un valor dentro de la respectiva caja. En el caso en que se use un componente diferente, las abreviaturas respectivas son mencionadas adicionalmente en la respectiva caja.

Tabla 2: caracterización de los ejemplos de la tabla 1

Ejemplo	Contenido de sólidos (%)	Viscosidad (mPa*s) de producto al 1% en agua desionizada medida, después de 30 minutos a temperatura ambiente	Coefficiente de sedimentación para componente P1 de polímero soluble en agua (Sved 50)	Coefficiente de sedimentación para componente P1.1 soluble en agua (pico Sved)	Coefficiente de sedimentación para componente P1.2 soluble en agua (pico Sved)	% en peso para componente de polímero soluble en agua (%)	Peso molecular para componente P1.1 (g/mol)	Peso molecular para componente P1.2 (g/mol)	Coefficiente de sedimentación para componente P2 de polímero insoluble (Sved)	% en peso para componente P2 de polímero soluble (%)	Pendiente de viscosidad
CE1		24.000	5,7	Sin pico		9	Sin pico	> 400.000	25.000	91	5.9
CE2		14.300	7,0	Sin pico		20	Sin pico	> 400.000	8.400	80	5,1
CE3		9.280	6,1	Sin pico		22	Sin pico	> 400.000	18.500	78	5.2
CE4		11.460	4,7	Sin pico		19	Sin pico	> 400.000	22.100	81	
1	50,4	168	2,3	1,5	7,5	44	155.000	560.000	22.200	56	
1.1	50,2	168	2,7	1,7	3,7	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	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	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	2.3900	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									

(continuación)

Ejemplo	Contenido de sólidos (%)	Viscosidad (mPa*s) de producto al 1% en agua desionizada medida, después de 30 minutos a temperatura ambiente	Coefficiente de sedimentación para componente P1 de polímero soluble en agua (Sved 50)	Coefficiente de sedimentación para componente de polímero P1.1 soluble en agua (pico Sved)	Coefficiente de sedimentación para componente de polímero P1.2 soluble en agua (pico Sved)	% en peso para componente de polímero soluble en agua (%)	Peso molecular para componente P1.1 (g/mol)	Peso molecular para componente P1.2 (g/mol)	Coefficiente de sedimentación para componente P2 de polímero insoluble (Sved)	% en peso para componente P2 de polímero soluble (%)	Pendiente de viscosidad
8.1	50,0	120	2,6	1,5	3,9	49	75.000	800.000	59.000	51	
9.1	49,7	152									
10.1	48,7	240									
11.1	50,0	40									
12.1	49,8	128									
13.1	50,5	40									
14.1	50,6	68									
15.1	50,6	140									
16.1	50,9	172									
17.1	50,7	8.280									
18.1	49,9	3.440									
19.1											

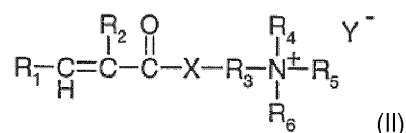
En la tabla 2, todos los valores expresados en Sved son promedios de coeficiente de sedimentación, a menos que se indique de otro modo. El coeficiente de sedimentación del pico P1 de acuerdo con la 4ª fila de la tabla 2 está expresado como el promedio de la suma de peso de todos los picos de todos los picos P1.1 a P1.3 individuales.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de un polímero catiónico mediante polimerización de

a) por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico (componente a) de monómero, en el que

5 el monómero catiónico de acuerdo con el componente a) de monómero en el polímero catiónico es seleccionado de un compuesto de fórmula (II)



10 en la que

R₁ es H o alquilo C₁ - C₄,

R₂ es H o metilo,

R₃ es alquileo C₁ - C₄,

R₄, R₅ y R₆ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁ - C₃₀,

15 X es -O- o -NH- y

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

en el que el componente a) de monómero en el polímero catiónico comprende de 30 a 99,5 % en peso de por lo menos un monómero catiónico y 0,5 a 70 % en peso de por lo menos un monómero no iónico,

b) por lo menos un agente de entrecruzamiento (componente b) de monómero,

20 c) opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena (componente c) de monómero,

en el que el polímero catiónico tiene una distribución por lo menos bimodal de peso molecular, con por lo menos un primer pico (P1) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 100 Sved y con por lo menos un segundo pico (P2) con un promedio de coeficiente de sedimentación de ≥ 1.000 Sved, y

en la que la polimerización es llevada a cabo en dos pasos I) y II) subsiguientes con:

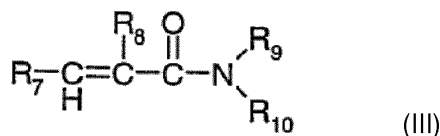
25 I) polimerización de componente a) de monómero y componente b) de monómero,

II) polimerización de componente a) de monómero, opcionalmente componente c) de monómero y en la completa ausencia o en la presencia de < 10 ppm (referido a la totalidad de la cantidad de polímero) de componente b) de monómero,

30 en la que el paso II) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso I), o el paso I) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso II).

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

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



35 en la que

R₇ es H o alquilo C₁ - C₄,

R₈ es H o metilo, y

R₉ y R₁₀ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁ - C₃₀, y/o

ii) el agente de entrecruzamiento (componente b) de monómero en el polímero catiónico es seleccionado de

divinilbenceno; cloruro de tetraalilamonio; alil acrilatos; alil metacrilatos; 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 sucrosa o pentaeritritol trialil éter; pentaeritritil triacrilato; pentaeritritil tetraacrilato; 1,1,1-trimetilolpropano tri(met)acrilato; los compuestos etoxilados de ellos o una mezcla de ellos, con máxima preferencia el agente de entrecruzamiento es seleccionado de N,N'-metilenbisacrilamida, pentaeritritil triacrilato o pentaeritritil tetraacrilato, y/o

iii) el agente de transferencia de cadena (componente c) de monómero en el polímero catiónico es seleccionado de mercaptanos, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos, más preferiblemente el agente de transferencia de cadena es ácido fórmico o hipofosfito de sodio.

3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el componente a) de monómero contiene por lo menos un monómero catiónico y por lo menos un monómero no iónico,

preferiblemente el monómero catiónico es cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio o cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloilo)etil]azanio, y/o

el monómero no iónico es acrilamida.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la polimerización es una polimerización en emulsión, especialmente una polimerización en emulsión inversa y/o los pasos I) y II) son llevados a cabo en el mismo recipiente de polimerización.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

i) el primer pico (P1) es dividido en por lo menos dos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) y la suma del promedio de peso de dichos picos (P1.1, P1.2, ... P1.X) tiene un coeficiente de sedimentación de ≤ 50 Sved, más preferiblemente ≤ 10 Sved, incluso más preferiblemente ≤ 6 Sved, con máxima preferencia ≤ 4 Sved, y/o

ii) el primer pico (P1) no está dividido en más de un pico y el primer pico (P1) tiene un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 50 Sved, más preferiblemente ≤ 10 Sved, incluso más preferiblemente ≤ 5 Sved, mucho más preferiblemente ≤ 6 Sved, con máxima preferencia ≤ 4 Sved, y/o

iii) el segundo pico (P2) tiene un promedio de coeficiente de sedimentación de ≥ 10.000 Sved, más preferiblemente 14.000 Sved, incluso más preferiblemente ≥ 30.000 Sved, con máxima preferencia ≥ 50.000 Sved, y/o

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

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el primer pico (P1) está dividido en por lo menos dos picos (P1.1, P1.2, ... P.X), preferiblemente dividido en dos o tres picos (P1.1, P1.2, P1.3), en el que

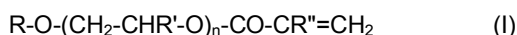
i) preferiblemente, the pico (P1.1) de peso molecular más bajo tiene un promedio de peso máximo de pico de ≤ 1.000.000 g/mol, preferiblemente ≤ 500.000 g/mol, con máxima preferencia ≤ 100.000 g/mol, y el peso molecular más alto de pico (P1.2) tiene un promedio de peso máximo de pico de ≥ 1.000.000 g/mol, preferiblemente ≥ 2.000.000 g/mol, con máxima preferencia ≥ 5.000.000 g/mol, y/o

ii) preferiblemente, el pico (P1.1) de peso molecular más bajo tiene un promedio de coeficiente de sedimentación de ≤ 10 Sved, más preferiblemente ≤ 5 Sved, con máxima preferencia de ≤ 1,5 Sved, y el pico de peso molecular más alto (P1.2) tiene un promedio de coeficiente de sedimentación de > 10 Sved.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero es obtenible mediante polimerización adicional de

d) por lo menos un monómero asociativo (componente d) de monómero,

preferiblemente el monómero asociativo de acuerdo con el componente d) de monómero en el polímero catiónico es seleccionado de un compuesto de la fórmula (I)



en la que

R es alquilo C₆ - C₅₀, preferiblemente alquilo C₈ - C₃₀, especialmente alquilo C₁₆ - C₂₂,

R' es H o alquilo C₁ - C₄, preferiblemente H,

R" es H o metilo,

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

- 5 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los componentes de polímero solubles en agua del polímero catiónico están entre 5 a 95 % en peso, preferiblemente entre 25 a 90 % en peso, más preferiblemente entre 35 y 75 % en peso, con máxima preferencia entre 50 y 60 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que en el paso II) se producen ≥ 5 %, preferiblemente ≥ 25 %, con máxima preferencia ≥ 50 % en peso de los componentes de polímero solubles en agua del polímero catiónico, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.
- 10 10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que
 - i) el paso II) es llevado a cabo después de que ha terminado la polimerización del paso I), y/o
 - ii) el paso II) es llevado a cabo por polimerización de componente a) de monómero, componente c) de monómero y opcionalmente componente d) de monómero, y/o
 - 15 iii) el componente b) de monómero está completamente ausente durante la polimerización de acuerdo con el paso II), y/o
 - iv) el paso I) es llevado a cabo mediante polimerización de componente a) de monómero, 10 a 10.000 ppm, preferiblemente 100 a 2.000 ppm, más preferiblemente 500 a 1.000 ppm, (referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico) de componente b) de monómero y opcionalmente componente c) de monómero, y/o
 - 20 v) en el paso II), se produce 5 a 95 % en peso, preferiblemente 25 a 90 % en peso, más preferiblemente entre 35 y 75 % en peso, incluso más preferiblemente entre 50 y 60 % en peso de los componentes de polímero solubles en agua del polímero catiónico, referido a la totalidad de la cantidad de polímero catiónico.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que
 - i) en ambos pasos I) y II), se emplean una fase acuosa y una fase de aceite, y/o
 - 25 ii) la fase acuosa en el paso I) contiene por lo menos un monómero catiónico, por lo menos un agente de entrecruzamiento y opcionalmente por lo menos un monómero no iónico, y/o
 - iii) la fase de aceite en el paso I) y/o paso II) contiene por lo menos un agente estabilizante, por lo menos un aceite de bajo punto de ebullición, por lo menos un aceite de alto punto de ebullición y opcionalmente por lo menos un monómero asociativo, y/o
 - 30 iv) la fase acuosa en el paso II) contiene por lo menos un monómero catiónico, opcionalmente por lo menos un monómero no iónico, y opcionalmente por lo menos un agente de transferencia de cadena, y/o
 - v) en el paso II), la mezcla de la fase acuosa y la fase de aceite es añadida completamente al recipiente de polimerización (reacción en lote) y después de ello los iniciadores son añadidos continuamente, y/o
 - 35 vi) en el paso II), la mezcla de la fase acuosa y la fase de aceite es añadida continuamente al recipiente de polimerización (reacción continua) y los iniciadores son añadidos previamente a dicha mezcla o los iniciadores son añadidos continuamente y en paralelo a dicha mezcla dentro del recipiente de polimerización.
12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que
 - i) el paso I) es iniciado a una menor temperatura que la temperatura del paso II), y/o
 - ii) el paso I) es llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de -5 °C a 40 °C, preferiblemente en el intervalo de 20 °C a 30 °C, más preferiblemente the temperature es mantenida constante durante el paso I), y/o
 - 40 iii) el paso II) es llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de 70 °C a 120 °C, preferiblemente en el intervalo de 80 °C a 100 °C, más preferiblemente la temperatura es mantenida constante durante el paso II), y/o
 - iv) el paso I) es iniciado a una temperatura en el intervalo de -5 °C a 40 °C, preferiblemente en el intervalo de 15 °C a 25 °C, y calentado por la polimerización exotérmica bajo condiciones adiabáticas.
13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que una dispersión inversa comprende el por lo menos un polímero catiónico.
- 45 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la dispersión inversa comprende además:

por lo menos un aceite, por lo menos un activador, por lo menos un agente estabilizante, opcionalmente por lo menos un agente de formación de complejos y opcionalmente aditivos adicionales.

- 5 15. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, en el que la dispersión inversa es una emulsión agua-en-aceite.
16. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, en el que el agente estabilizante tiene una o más cadenas hidrófobas con más de 30 átomos de carbono, preferiblemente más de 50 átomos de carbono, más preferiblemente el agente estabilizante tiene una estructura ABA de bloque en base a ácido polihidroxiesteárico como bloque A y óxido de polialquileno como bloque B.
- 10 17. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 16, en el que la polimerización en emulsión inversa es seguida por destilación mediante la tecnología de polímero en dispersión líquida.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 17, en el que
- el componente a) de monómero en el polímero catiónico comprende de 60 a 100 % en peso, de por lo menos un monómero catiónico y 0 a 40 % en peso, de por lo menos un monómero no iónico,
- 15 preferiblemente, la polimerización es llevada a cabo como una polimerización en emulsión, incluso más preferiblemente como una polimerización en emulsión inversa.