

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 892**

51 Int. Cl.:

C08F 2/32 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2021 PCT/FR2021/050442**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2021 WO21186132**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2021 E 21718939 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 4121466**

54 Título: **Nuevos complejos poliméricos solubles en agua en forma de emulsión inversa y sus usos**

30 Prioridad:

20.03.2020 FR 2002772

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.01.2025

73 Titular/es:

**SNF GROUP (100.00%)
ZAC de Milieux
42160 Andrézieux-Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**HUND, RENÉ;
FAUCHER, GATIEN y
FOUGEROUSE, DAMIEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 993 892 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

Nuevos complejos poliméricos solubles en agua en forma de emulsión inversa y sus usos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un complejo polimérico soluble en agua derivado de la polimerización en emulsión inversa de uno o más monómeros solubles en agua en la presencia de un polímero previamente preparado.

10 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de este complejo como agente deshidratante y, en particular, para su aplicación en la fabricación de papel, cartón o similares.

Antecedentes de la invención

15 La Patente de EE.UU. N.º 9.546.246 del solicitante supera el problema del cambio de fase entre polímeros. Esta patente da a conocer un complejo polimérico y su uso como agente para el tratamiento de cargas minerales y, en particular, para su aplicación en la fabricación de papel, cartón o similares.

20 La patente FR 3 080 853 B1, también del solicitante, describe un complejo polimérico y su uso en un procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares. Este complejo polimérico se obtiene mediante polimerización de monómeros solubles en agua en presencia de un polímero huésped que comprende funciones vinilamina, de un agente de transferencia no polimérico y en ausencia de agente ramificante o reticulante de tipo funcional etilénico.

25 Las patentes estadounidenses US 7.001.953 y US 8.021.516 describen polímeros solubles en agua que pueden usarse en el tratamiento de lodos y en la fabricación de papel. Estos polímeros se obtienen mediante la polimerización de monómeros en la presencia de un polímero preparado previa e independientemente. Como se indica en estos documentos, el polímero ya sintetizado y el polímero que se está sintetizando no se injertan sustancialmente entre sí.

30 El documento EP 262 945 A2 presenta mezclas de floculantes catiónicos compuestos por dos polímeros diferentes y sus procesos de producción. Los agentes se forman por polimerización de monómeros catiónicos en un componente de polímero catiónico de alto peso molecular, (floculante), en la presencia de un componente de polímero catiónico de bajo peso molecular, (coagulante). Las propiedades de estos floculantes no cumplen con los requisitos de velocidad y eficiencia que imponen los procesos técnicos de floculación.

35 Sea como fuere, existe una demanda de un complejo polimérico que sea estable y satisfactorio en términos de propiedades de deshidratación durante la implementación en la fabricación de papel, cartón o similares.

Descripción de la invención

40 La presente invención se refiere a un complejo polimérico que comprende un polímero hidrosoluble catiónico, (polímero huésped) elegido entre poli(dimetilamina (co)epiclorhidrina) y poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina), y uno o más monómeros solubles en agua polimerizados en presencia de dicho polímero huésped hidrosoluble.

45 El término "soluble en agua" o "hidrosoluble" designa un compuesto, (en particular un complejo de polímeros, o un polímero, o un monómero), que forma una solución acuosa sin partículas insolubles cuando se agrega bajo agitación durante 4 horas, a 25 °C, a una concentración de 20 g.l⁻¹ en agua.

50 Más concretamente, el objeto de la presente invención se refiere a un complejo polimérico obtenido por polimerización en emulsión inversa de monómeros solubles en agua, en la presencia de un (o más) polímero huésped catiónico soluble en agua que comprende funciones amina elegido entre poli(dimetilamina (co)epiclorhidrina) y poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina).

55 La polimerización de monómeros hidrosolubles corresponde a la polimerización de un solo tipo de monómero hidrosoluble, (por ejemplo, acrilamida), o de varios tipos de monómeros hidrosolubles, (por ejemplo, acrilamida y ADAME cuaternizado con cloruro de metilo).

60 En el complejo así obtenido, el o los polímeros resultantes de la polimerización de los monómeros se ramifican con el polímero huésped. No es una mezcla de polímeros, sino un complejo en el que el polímero huésped actúa como agente de transferencia durante la polimerización de los monómeros.

El agente de transferencia, en este caso el polímero huésped, permite controlar la longitud de las cadenas poliméricas formadas durante la polimerización de los monómeros hidrosolubles.

65 El término "polímero" designa un homopolímero o un copolímero resultante de la polimerización de monómeros respectivamente idénticos o diferentes.

Otro aspecto de la invención es el uso de este complejo polimérico hidrosoluble como agente deshidratante y reductor de la turbidez en la fabricación de papel, cartón o similares.

5 * Polímero huésped

El polímero huésped es una poliamina que tiene grupos amonio y grupos hidroxilo elegido entre poli(dimetilamina (co)epiclorhidrina) y poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina). También puede comprender grupos de amina secundaria.

10 El polímero huésped es una poliamina seleccionada del grupo que comprende poli(dimetilamina (co)epiclorhidrina) y poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina). Preferiblemente, la poliamina es una poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina).

15 De acuerdo con una variante de la invención, el polímero huésped puede ser una poli(epiclorhidrina-dimetilamina) que comprende generalmente la unidad repetitiva $-[N^+(CH_3)_2CH_2CHOHCH_2]Cl^-$. La poli(epiclorhidrina-dimetilamina) puede obtenerse por reacción entre dimetilamina y epiclorhidrina, ventajosamente en relación estequiométrica.

20 De acuerdo con otra variante de la invención, el polímero huésped puede ser una poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-coetilendiamina). Los polímeros de este tipo se pueden obtener haciendo reaccionar dimetilamina, etilendiamina y epiclorhidrina.

25 Según una característica preferida de la invención, el polímero huésped está estructurado. En otras palabras, ventajosamente puede tener forma de ramificación, estrella o peine.

De acuerdo con la invención, el polímero huésped tiene un peso molecular de al menos 1000 g/mol, preferiblemente de al menos 2000 g/mol y, aún más preferiblemente, de al menos 5000 g/mol. En general, el peso molecular del polímero huésped es preferentemente inferior a 2 millones de g/mol, más preferentemente inferior a 1 millón de g/mol.

30 * Complejo de polímeros solubles en agua

35 Se deriva de la polimerización en emulsión inversa de monómeros solubles en agua durante la cual el polímero huésped preexistente actúa como agente de transferencia. Por lo tanto, la presente invención puede llevarse a cabo en la ausencia de un agente de transferencia no polimérico. Ventajosamente, el peso molecular de un agente de transferencia no polimérico es inferior a 200 g/mol.

40 El o los monómeros hidrosolubles utilizados durante la preparación del complejo de polímeros hidrosolubles pueden ser, en particular, al menos un monómero catiónico y/o al menos un monómero no iónico, y/o al menos un monómero aniónico. También pueden ser monómeros zwitteriónicos. Preferiblemente, los monómeros solubles en agua utilizados durante la preparación del complejo de polímeros solubles en agua son al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico.

45 De acuerdo con una realización preferida, el complejo polimérico se produce en ausencia de monómeros insolubles en agua, en particular monómeros de tipo éster de (met)acrilato.

50 El o los monómeros catiónicos utilizables en el marco de la invención se pueden elegir ventajosamente entre las sales de dialildialquilamonio, tales como el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC); sales acidificadas o cuaternizadas de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo, en particular acrilato de dialquilaminoetilo (ADAME) y metacrilato de dialquilaminoetilo (MADAME); sales acidificadas o cuaternizadas de dialquil-aminoalquilacrilamidas o metacrilamidas, tales como, por ejemplo, cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio (MAPTAC), cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio (APTAC) y productos de Mannich, tales como dialquilaminometilacrilamidas cuaternizadas.

55 Los grupos "alquilo" de estos monómeros pueden ser lineales, cíclicos (sustituidos o no) o ramificados. Pueden o no ser idénticos. Su número de átomos de carbono está ventajosamente comprendido entre 1 y 10, más ventajosamente entre 1 y 8, aún más ventajosamente entre 1 y 4. Se trata preferentemente de un grupo metilo o etilo. Así, las sales acidificadas o cuaternizadas de ADAME y MADAME son ventajosamente las sales acidificadas o cuaternizadas de acrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dimetilaminoetilo.

60 Las sales acidificadas se obtienen por medios conocidos por el experto en la materia y, en particular, por protonación. Las sales cuaternizadas también se obtienen por medios conocidos por el experto en la materia, en particular por reacción con un halogenuro de alquilo, un halogenuro de arilo, por ejemplo, cloruro de bencilo, cloruro de metilo (MeCl), cloruros de arilo o alquilo, o sulfato de dimetilo. El monómero catiónico es ventajosamente ADAME cuaternizado con cloruro de metilo.

65 De acuerdo con la invención, la proporción de monómero catiónico utilizada está ventajosamente comprendida entre el 1 % mol y el 80 % mol, preferentemente entre el 2 % mol y el 60 % mol, y aún más preferentemente entre el 5 %

mol y el 40 % mol, con respecto al número total de monómeros solubles en agua utilizados.

El o los monómeros no iónicos utilizables en el marco de la invención pueden elegirse entre acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N-metilolacrilamida. También se pueden usar N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina y N-vinilpirrolidona, acrilolmorfolina (ACMO) y diacetona acrilamida. Un monómero no iónico preferido es la acrilamida.

De acuerdo con la invención, la proporción de monómero no iónico utilizado está ventajosamente entre 20 % mol y 99 % mol, preferentemente entre 40 % mol y 98 % mol, y aún más preferentemente entre 60 % mol y 95 % mol, con respecto al número total de monómeros solubles en agua utilizados.

El o los monómeros aniónicos que pueden utilizarse en el contexto de la invención pueden elegirse entre un gran grupo. Estos monómeros pueden tener funcionalidades vinílicas, en particular acrílicas, maleicas, fumáricas, alílicas y pueden contener un grupo carboxilato, fosfonato, fosfato, sulfato, sulfonato u otro grupo con carga aniónica. El monómero puede ser ácido o también en forma de sal o de metal alcalinotérreo, metal alcalino o amonio, (ventajosamente amonio cuaternario), correspondiente a tal monómero. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y monómeros de tipo ácido fuerte que tienen, por ejemplo, una función de tipo ácido sulfónico o fosfónico, tales como ácido 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido alilfosfónico, ácido estirenosulfónico, y las sales de estos monómeros solubles en agua de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y amonio. Un monómero preferido es el ácido acrílico.

De acuerdo con la invención, la proporción de monómero aniónico utilizada está ventajosamente entre 0 % mol y 80 % mol, preferiblemente entre 1 % mol y 60 % mol, y aún más preferiblemente entre 2 % mol y 40 % mol, con respecto al número total de monómeros solubles en agua utilizados.

La relación en masa de monómeros solubles en agua/polímero huésped está preferiblemente entre 99/1 y 1/99, más preferiblemente entre 95/5 y 40/60.

Ventajosamente, la presente invención utiliza al menos dos tipos diferentes de monómeros hidrosolubles, ventajosamente un monómero no iónico y un monómero catiónico, más ventajosamente acrilamida y un monómero catiónico, (por ejemplo, ADAME cuaternizado con cloruro de metilo).

De acuerdo con la invención, el complejo polimérico se obtiene ventajosamente por polimerización en emulsión inversa. La polimerización en emulsión inversa también cubre la polimerización en microemulsión inversa. Esta técnica de polimerización es bien conocida por el experto en la materia. Consiste en emulsionar, en una fase oleosa, una fase acuosa que contiene el o los monómeros. Esta emulsificación se realiza generalmente utilizando un tensioactivo de agua en aceite. Después de la polimerización del o de los monómeros, se añade opcionalmente un tensioactivo de aceite en agua para facilitar la posterior inversión de la emulsión en agua.

Al final de la reacción de polimerización, es posible que la emulsión obtenida se diluya o se concentre. En particular, es posible concentrar la emulsión, por ejemplo, por destilación. Tal concentración se realizará con o sin la introducción previa de un agente emulsionante del tipo aceite en agua, (O/W).

Ventajosamente, el procedimiento de preparación del complejo polimérico puede comprender las siguientes etapas:

- preparar una fase acuosa que comprende al menos un polímero huésped y monómeros solubles en agua;
- emulsionar dicha solución acuosa en una fase oleosa;
- obtener el complejo polimérico mediante la polimerización de los monómeros solubles en agua.

Preferiblemente, durante la preparación del complejo, el polímero huésped se introduce en el reactor con los monómeros. A continuación, se inicia la polimerización mediante la adición de los catalizadores.

Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en ausencia de un agente de ramificación o de un agente reticulante de tipo etilénico polifuncional, por ejemplo en ausencia de N,N-metilen-bis-acrilamida. Se realiza ventajosamente en ausencia de un agente de ramificación o reticulación de peso molecular inferior a 200 g/g/mol.

Otro aspecto de la invención es el uso de los complejos poliméricos solubles en agua en la fabricación de papel, cartón o similares.

El procedimiento para la fabricación de papel, cartón o similares, según la invención, puede comprender las siguientes etapas, en una máquina papelera:

- colocar fibras, ventajosamente fibras celulósicas, en una suspensión acuosa;
- añadir el complejo polimérico, objeto de la invención, en la suspensión acuosa de fibras;
- formar una hoja de papel, cartón o similar sobre la superficie de alambre de la máquina papelera;

- secar la hoja.

El complejo polimérico se puede añadir a la suspensión de fibras, en uno o más puntos de inyección, en la pasta diluida y/o en la pasta espesa.

5 Además del complejo, se pueden combinar otros compuestos conocidos por el experto en la materia. Se pueden citar, de forma no limitativa, dispersantes, biocidas o incluso agentes antiespumantes.

10 Este procedimiento también puede comprender la adición de polímeros distintos del complejo de acuerdo con la invención. Se pueden citar, a modo de ejemplo, los coagulantes, los agentes de retención, los floculantes o incluso el almidón. Estos aditivos pueden ser de naturaleza polimérica o mineral, tal como la bentonita.

15 Así, el procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares puede comprender la adición, antes de la formación de la hoja, de al menos un aditivo, distinto del complejo polimérico, elegido entre coagulantes, agentes retenedores, floculantes y almidón.

Preferiblemente, el complejo polimérico se añade al material espeso antes de la bomba mezcladora.

20 Las distintas etapas del procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares se ajustan a las técnicas que forman parte del conocimiento del experto en la materia.

25 La cantidad de complejo añadido está ventajosamente entre 3 g de principio activo/tonelada de fibras (peso seco en fibras, ventajosamente celulósicas), y 10.000 g/T, preferentemente entre 10 g/T y 7.000 g/T y, aún más preferentemente, entre 30 g/T y 3000 g/T.

30 El uso de complejos poliméricos es parte de un principio general para mejorar el rendimiento del producto. Por tanto, reducir la cantidad de producto necesaria para la aplicación contribuye implícitamente a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO₂. Además, el uso del complejo polimérico ahorra energía durante la etapa de secado de la hoja de papel, que requiere menos vapor.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención, aunque sin limitarla.

Lista de figuras

35 La Figura 1 representa un gráfico de la viscosidad UL frente a la relación monómero/poliamina.

La Figura 2 muestra el porcentaje de mejora en la deshidratación de pasta espesa y la medición de turbidez, en comparación con una prueba de referencia (blanco).

40 La Figura 3 muestra el porcentaje de mejora en la deshidratación por vacío en pasta diluida y la medición de turbidez, en comparación con una prueba de referencia (blanco).

45 La Figura 4 muestra el rendimiento de la deshidratación por vacío en pasta diluida y la medición de turbidez, en comparación con una prueba de referencia (blanco).

La Figura 5 muestra el valor de secado antes del prensado, en comparación con una prueba de referencia (blanco).

50 La Figura 6 muestra el porcentaje de mejora en la deshidratación por vacío en pasta diluida y la medición de turbidez, en comparación con una prueba de referencia (blanco).

La Figura 7 muestra el rendimiento de la deshidratación por vacío en pasta diluida y la medición de turbidez, en comparación con una prueba de referencia (blanco).

55 La Figura 8 muestra la mejora (en porcentaje) de la deshidratación por vacío en pasta diluida y la medición de la turbidez, en comparación con una prueba de referencia (blanco).

Ejemplos de realización de la invención

En los siguientes ejemplos:

60 - La poliamina H-1 es una poli-(dimetilamina/epiclorhidrina/etilendiamina) estructurada con una viscosidad Brookfield de 850 cps, (Módulo LV2, 30 rpm⁻¹, 23 °C), al 50 % de principio activo en peso en agua.

- La poliamina H-2 es una poli-(dimetilamina/epiclorhidrina) lineal con una viscosidad Brookfield de 30 cps, (Módulo LV1, 60 rpm⁻¹, 23 °C), al 50 % de principio activo en peso en agua.

65 - P-3: es un polímero en forma de emulsión inversa aniónica, poli-(acrilamida/ácido acrílico) lineal, con una viscosidad de UL = 8,16 cps, (viscosidad Brookfield, Módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C), al 29 % de principio activo en peso

en agua.

- P-4: es un polímero en forma de polvo catiónico, poli-(acrilamida/acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl) lineal, con una viscosidad de UL = 4,11 cps, (viscosidad Brookfield, Módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C), al 92 % de principio activo en peso en agua.

5 - Bentonita: Micropartícula inorgánica, comercializada por CLARIANT con el nombre de OPAZIL ABG.

*** Síntesis de un polímero en emulsión inversa P1**

10 La fase acuosa se prepara añadiendo 359,8 g de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua), 262,6 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80% en peso en agua) y 90,2 g de agua. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores 100-250 ppm/MS (masa en monómeros secos) de bromato potásico y 800-1500 ppm/MS de dietilentriaminopentaacetato sódico.

15 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 234,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno), y 4,8 g de polímero tensioactivo de aceite en agua (Rhodibloc RS).

20 Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

25 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield, (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 4,21 cps para un principio activo del 39 % en peso.

*** Síntesis del polímero en emulsión inversa P2**

30 La fase acuosa se prepara añadiendo 491,3 g de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua), 92,9 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80 % en peso en agua), y 149,2 g de agua. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

35 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 213,2 g de aceite Exxsol D100S, 26 g de monooleato de sorbitán, y 3,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

40 Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

45 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 4,26 cps para un principio activo del 32 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-1)**

50 La fase acuosa se prepara añadiendo 369,1 g de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua), 256,8 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80 % en peso en agua), 2,2 g de agua y 82,5 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

55 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 234,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno) y 4,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

60 Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio, y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

65 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se

obtiene una viscosidad UL de 3,81 cps para un principio activo del 43,1 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-2)**

5 La fase acuosa se prepara añadiendo 290,6 g de acrilamida (solución al 50% en peso en agua), 212,1 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80 % en peso en agua), 1 g de agua y 213,4 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

10 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 234,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno) y 4,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

15 Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

20 La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

25 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 3,71 cps para un principio activo del 42,1 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-3)**

30 La fase acuosa se prepara añadiendo 287,8 g de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua), 210,1 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80 % en peso en agua), 0,7 g de agua y 237,5 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

35 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 214,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno) y 4,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

40 Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

45 La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio, y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

50 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 3,46 cps para un principio activo del 43,1 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-4)**

55 La fase acuosa se prepara añadiendo 250,9 g de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua), 183,1 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80 % en peso en agua), 0,9 g de agua y 280,1 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

60 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 234,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno) y 4,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

65 Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 3,01 cps para un principio activo del 41,2 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-5)**

5 La fase acuosa se prepara añadiendo 184,5 g de acrilamida (solución al 50% en peso en agua), 134,7 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80% en peso en agua), 0,5 g de agua y 396 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

10 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 234,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno) y 4,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

15 La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio, y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

20 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 2,51 cps para un principio activo del 39,8 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-6)**

25 La fase acuosa se prepara añadiendo 439,1 g de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua), 83,1 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80 % en peso en agua), 0,2 g de agua y 214 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

30 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 213,2 g de aceite Exxsol D100S, 26 g de monooleato de sorbitán y 3,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

35 La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio, y la temperatura se mantiene a 55°C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

40 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 3,61 cps para un principio activo del 39,3 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-7)**

45 La fase acuosa se prepara añadiendo 287,8 g de acrilamida al 50 % en peso en agua, 210,1 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl al 80 % en peso en agua, 0,7 g de agua y 237,5 g de poliamina H-2. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

50 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 214,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno) y 4,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

55 La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio utilizando una bomba de jeringa. La temperatura se eleva para luego mantenerla a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

60 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 3,31 cps para un principio activo del 43,1 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-8)**

65 La fase acuosa se prepara añadiendo 537,3 g de acrilamida al 50% en peso en agua, 101,7 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl al 80 % en peso en agua, 0,7 g de agua y 73 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta

entre 4 y 5 con ácido adípico. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

5 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 210,3 g de aceite Exxsol D100S, 25,9 g de monooleato de sorbitán y 3,7 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona, por ejemplo, con Ultra-Turax, a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

10 La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio utilizando una bomba de jeringa. La temperatura se eleva para luego mantenerla a 5 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

15 Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 4,01 cps para un principio activo de 38,6 % en peso.

*** Síntesis de un complejo en emulsión inversa según la invención (I-9)**

20 La fase acuosa se prepara añadiendo 280,5 g de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua), 204,7 g de acrilato de dimetilaminoetilo, MeCl (solución al 80 % en peso en agua), 0,7 g de agua y 227,5 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 4 y 5 con ácido adípico. Se añaden 2-25 ppm/MS de hipofosfito de sodio como agente limitante, así como 2-25 ppm/MS de metileno bis acrilamida como agente de reticulación. Posteriormente, se añaden como iniciadores bromato potásico 100-250 ppm/MS y dietilentriaminopentaacetato sódico 800-1500 ppm/MS.

25 La fase orgánica se prepara añadiendo a un reactor 211,2 g de aceite Exxsol D100S, 4,7 g de monooleato de sorbitán, 8,2 g de monooleato de sorbitán 3 EO (grupo oxietileno), 11,1 g de monooleato de sorbitán 5 EO (grupo oxietileno) y 4,8 g de polímero tensioactivo (Rhodibloc RS).

30 Luego se transfiere la fase acuosa a la fase orgánica y entonces se emulsiona con Ultra-Turax a 8000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión inversa uniforme.

35 La emulsión inversa se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 30 min. La polimerización se inicia añadiendo bisulfito de sodio y la temperatura se mantiene a 55 °C durante aproximadamente 1,5 horas. El medio de reacción se trata finalmente con un exceso de bisulfito de sodio para reducir los monómeros libres.

Una vez completada la emulsión inversa, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23°C). Se obtiene una viscosidad UL de 2,31 cps para un principio activo del 41,8 %.

40 En cuanto a la estabilidad de las emulsiones inversas según la invención (I-1 a I-9), no observamos ningún cambio de fase después de varias semanas de almacenamiento a temperatura ambiente.

*** Síntesis de una mezcla de polímeros en emulsión inversa (M-1)**

45 En un vaso de precipitados de 1 l se pesan 767,8 g de la emulsión P2 y se agitan utilizando una cuchilla para agitador de tipo media luna. Se añaden lentamente 205,2 g de poliamina H-1, luego se deja la mezcla en agitación durante 10 min a fin de asegurar su homogeneidad. La mezcla tiene un principio activo de 35,8 % en peso. Se observa un cambio de fase de la mezcla después de una semana de almacenamiento a temperatura ambiente.

50 *** Síntesis de una mezcla de polímeros en emulsión inversa (M-2)**

55 En un vaso de precipitados de 1 l se pesan 571,8 g de emulsión P1 y se agitan mediante una cuchilla para agitador de tipo media luna. Se añaden lentamente 300 g de poliamina H-1, luego se deja la mezcla en agitación durante 10 min. para asegurar su homogeneidad. La mezcla tiene un principio activo de 38,2 % en peso. Se observa un cambio de fase de la mezcla después de una semana de almacenamiento a temperatura ambiente.

*** Síntesis de una mezcla de polímeros en emulsión inversa (M-3)**

60 En un vaso de precipitados de 1 l se pesan 759,9 g de la emulsión P2 y se agitan mediante una cuchilla para agitador de tipo media luna. Se añaden lentamente 54 g de poliamina H-1 y luego se deja la mezcla en agitación durante 10 min a fin de asegurar su homogeneidad. La mezcla tiene un principio activo de 33,2 % en peso. Se observa un cambio de fase de la mezcla después de una semana de almacenamiento a temperatura ambiente.

*** Síntesis de un polímero en forma de polvo (C-1)**

65 En un reactor de polimerización se cargan 748,7 g de acrilamida al 50 %, 126,2 g de acrilato de dimetilaminoetilo,

ES 2 993 892 T3

MeCl al 80 %, 431,5 g de agua y 95 g de poliamina H-1. El pH de la solución se ajusta entre 3 y 4 con ácido adípico. La solución se enfría a una temperatura entre 0 y 2 °C, luego se desoxigena con un rociado de nitrógeno durante 15 min. Posteriormente, se añaden como iniciadores 1-15 ppm/MS de persulfato de sodio y 1-15 ppm/MS de sal de Mohr.

5 La temperatura de reacción aumenta de 0 a 90 °C y el polímero se obtiene en forma de gel. Este gel se corta, se trocea, se seca durante 45 min. a una temperatura de 75 °C, se tritura y finalmente se tamiza. Se obtiene así un polímero en forma de polvo con un tamaño de partícula inferior o igual a 1 mm.

10 Una vez completado el polímero en forma de polvo, se mide la viscosidad Brookfield (módulo UL, NaCl 1M, 60 rpm⁻¹, 23 °C). Se obtiene una viscosidad UL de 3,76 cps para un principio activo del 92,8 % en peso en agua.

Nombre	Forma	Monómero Catiónico (%mol)	Tipo PA	Monómeros/poliamina % en peso	% MA	UL (cps)
P-1	Emulsión	30	NA	100/0	39	4,21
P-2	Emulsión	10	NA	100/0	32	4,26
H-1	Líquido	NA	H-1	0/100	50	NA
H-2	Líquido	NA	H-2	0/100	50	NA
I-1	Emulsión	30	H-1	90/10	43	3,81
I-2	Emulsión	30	H-1	75/25	42	3,71
I-3	Emulsión	30	H-1	70/30	43	3,46
I-4	Emulsión	30	H-1	66/34	41	3,01
I-5	Emulsión	30	H-1	50/50	40	2,51
I-6	Emulsión	10	H-1	70/30	39	3,61
I-7	Emulsión	30	H-2	70/30	43	3,31
I-8	Emulsión	10	H-1	90/10	39	4,01
I-9	Emulsión	30	H-1	70/30	42	2,31
M-1	Mezclado	10	H-1	70/30	36	4,26
M-2	Mezclado	30	H-1	70/30	38	4,21
M-3	Mezclado	10	H-1	90/10	33	4,26
C-1	Polvo	10	H-1	90/10	93	3,76
P-3	Emulsiones	30*	NA	100/0	29	8,16
P-4	Polvo	10	NA	100/0	92	4,11

Tabla 1: Resumen de ejemplos y contraejemplos (PA = poliamina, % MA = porcentaje de principio activo en peso) *porcentaje molar de monómero aniónico.

Prueba N.º	Secuencias		
	5 segundos	10 segundos	20 segundos
1	Blanco		
2		P-4	
3	P-2	P-4	
4	I-6	P-4	
5	P-1	P-4	
6	I-3	P-4	
7		P-4	Bentonita
8	P-1	P-4	Bentonita
9	I-3	P-4	Bentonita
10		P-4	Bentonita P-3
11	P-1	P-4	Bentonita P-3
12	I-3	P-4	Bentonita P-3
13		P-4	P-3
14	P-1	P-4	P-3
15	I-3	P-4	P-3

15 Tabla 2: Resumen de secuencias para evaluaciones de combinaciones de polímeros

Las pruebas en la Tabla 2 se analizan por grupo: [2-4], [5-6], [7-8-9], [10-11-12] y [13-14-15].

* Procedimientos de prueba de evaluación

20

* Pasta de fibras recicladas:

La pasta húmeda se obtiene por desintegración de la pasta seca para obtener una concentración acuosa final del 4 % en peso en agua para producir la pasta espesa, que se diluye en agua al 1 % en peso para obtener la pasta diluida. Es una pasta de pH neutro fabricada con fibras de cartón 100 % recicladas.

5 * **Medida de viscosidad UL:**
se añaden 500 mg de polímero (derivado de la polimerización de los monómeros, de acuerdo o no con la invención) a 490 ml de agua desionizada. Después de la disolución completa, se añaden 29,25 gramos de NaCl.

10 La viscosidad se mide utilizando un viscosímetro digital Brookfield DVII+ a una velocidad de rotación de 60 rpm a 25 °C (módulo UL).

15 * **Evaluación del rendimiento de deshidratación (DDA):**
El DDA (Dynamic Drainage Analyzer: Analizador de Drenaje Dinámico) se utiliza para determinar automáticamente el tiempo (en segundos) necesario para drenar una suspensión fibrosa al vacío. Los polímeros se añaden a la pasta húmeda (0,6 litros de pasta al 1,0 % en peso) en el cilindro de DDA con agitación a 1000 rpm:

20 - Conforme a la siguiente secuencia para la evaluación de un solo polímero:

T=0 s: agitando la pasta
T=10 s: adición del agente deshidratante catiónico (350 g/t)
T=30 s: agitación parada y deshidratación por vacío a 200 mBar durante 60 s

25 - Conforme a la siguiente secuencia para la evaluación de una combinación de polímeros:

30 T =0 s: agitar la masa
T=5 s: añadir el agente deshidratante catiónico (350 g/t)
T=10 s: añadir el polímero catiónico (250 g/t)
T=20 s: añadir el polímero aniónico (150 g /t) y/o la bentonita (1,5 kg/t)
T=30 s: agitación parada y deshidratación por vacío a 20 kPa (200 mBar) durante 60 s

35 Las dosificaciones se expresan en gramos de principio activo/tonelada de fibras (peso seco en fibras, ventajosamente celulósicas).

40 La presión bajo la tela se registra en función del tiempo. Cuando se evacua toda el agua de la almohadilla fibrosa, el aire pasa a través de ella, provocando que aparezca una ruptura en la pendiente en la curva, que representa la presión debajo de la superficie del alambre en función del tiempo. El tiempo, expresado en segundos, registrado en este quiebre de pendiente, corresponde al tiempo de deshidratación. Cuanto más corto sea el tiempo, mejor será la deshidratación por vacío.

45 Además, se mide la turbidez del agua blanca resultante de la medición de DDA. Cuanto menor sea el valor de turbidez, mayor será la retención de partículas sólidas en la almohadilla fibrosa.

50 * **Sequedad:**

La prueba DDA permite drenar el agua libre de la suspensión fibrosa al vacío. El propósito de la prueba de sequedad es medir la cantidad de agua contenida en la almohadilla fibrosa. Para ello se recupera la torta de almohadilla fibrosa obtenida del ensayo DDA y se mide su masa antes y después del secado en estufa a 105 °C durante 2 horas. La relación de las dos masas da la sequedad. Cuanto mayor sea este valor, más el polímero de deshidratación elimina el agua ligada.

55 * **Evaluación del rendimiento de deshidratación en la pasta espesa:**

En un vaso de precipitados se tratan 500 ml de pasta espesa al 4 % en agua, sometido a una baja velocidad de cizallamiento (velocidad de agitación de 300 rpm). El polímero se añade a esta suspensión fibrosa con un tiempo de contacto T=1 min.

60 Esta pasta tratada se transfiere al Probador de Refinado Estándar Canadiense.

Se registra el volumen de agua liberado a lo largo del tiempo. Cuanta más agua se libere, mejor será la deshidratación de la pasta espesa.

65 * **Turbidez:**

La turbidez se refiere al contenido de materia en suspensión que enturbia el fluido. Se mide con un espectrofotómetro HANNA, que mide la disminución de la intensidad del rayo de luz en un ángulo de 90° y una longitud de onda de 860 nm, expresada en NTU.

5 La Figura 1 demuestra que, en igualdad de condiciones, la viscosidad UL cae cuando cae la relación monómero/poliamina. Esto lleva a la conclusión de que la poliamina actúa como agente de transferencia del polímero.

10 Las Figuras 2 y 3 demuestran que, cualesquiera que sean los productos de la invención (I-1 a I-5) respecto al polímero solo (P-1) y respecto a la poliamina sola (H-1), existe un efecto sinérgico entre la mejora en la deshidratación de la pasta espesa, la deshidratación por vacío de la pasta diluida (DDA) y la turbidez. En este caso, la relación en masa de monómero/poliamina de 70/30 (I-3) permite obtener la combinación más favorable de ganancia de deshidratación de la pasta espesa/deshidratación por vacío de la pasta diluida (DDA)/turbidez.

15 Las Figuras 4 y 5 demuestran que los productos de la invención (I-3 y I-6) son mucho más eficientes en la deshidratación por vacío de la pasta diluida, en la turbidez, así como en el secado antes del prensado en comparación con las mezclas correspondientes (M-1 y M-2) y solo a los productos (H-1, P-1 y P-2).

20 La Figura 6 demuestra que, independientemente de los productos de la invención (I-3 e I-7) en comparación con los productos solos (P-1, H-1, H-2), existe un efecto sinérgico entre la mejora de la deshidratación por vacío de la pasta diluida (DDA) así como de la turbidez. En este caso específico, cabe señalar que la estructura de la poliamina tiene un impacto positivo en el rendimiento de la aplicación en comparación con una poliamina lineal.

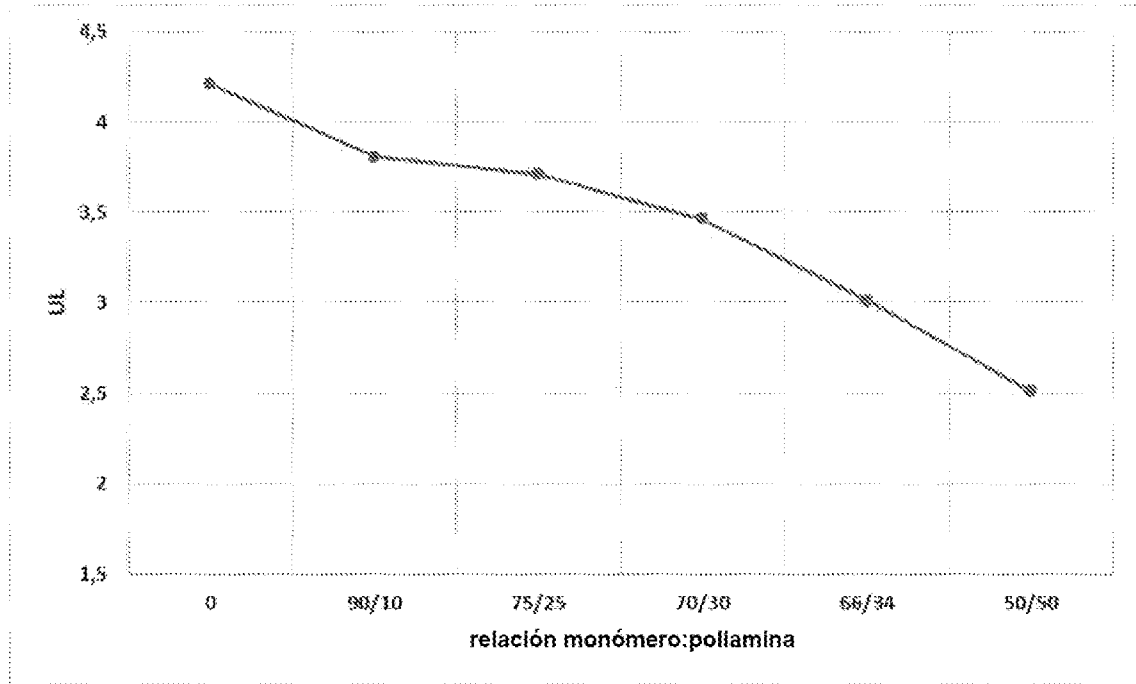
25 La Figura 7 demuestra que la polimerización en forma de emulsión inversa (I-8) sigue siendo mucho más eficiente en comparación con la forma de polvo correspondiente (C-1) y la mezcla (M-3). Además, la polimerización en forma de emulsión inversa, con una poliamina, permite resolver el problema de estabilidad de la mezcla simple.

30 De acuerdo con la Figura 8, en los ensayos 2 a 15, los productos de la invención I-3 y I-6, ensayados en comparación y respectivamente con los productos P-1 y P-2 (Tabla 2; Ensayo 4 vs 2 y 3, Ensayo 6 vs 2 y 5, Ensayo 9 vs 7 y 8, Ensayo 12 vs 10 y 11, y Ensayo 15 vs 13 y 14), en combinación con un sistema de retención (monocomponente o multicomponente), brindan un mejor desempeño en términos de deshidratación por vacío (DDA) de la pasta diluida mejorada, así como de turbidez reducida.

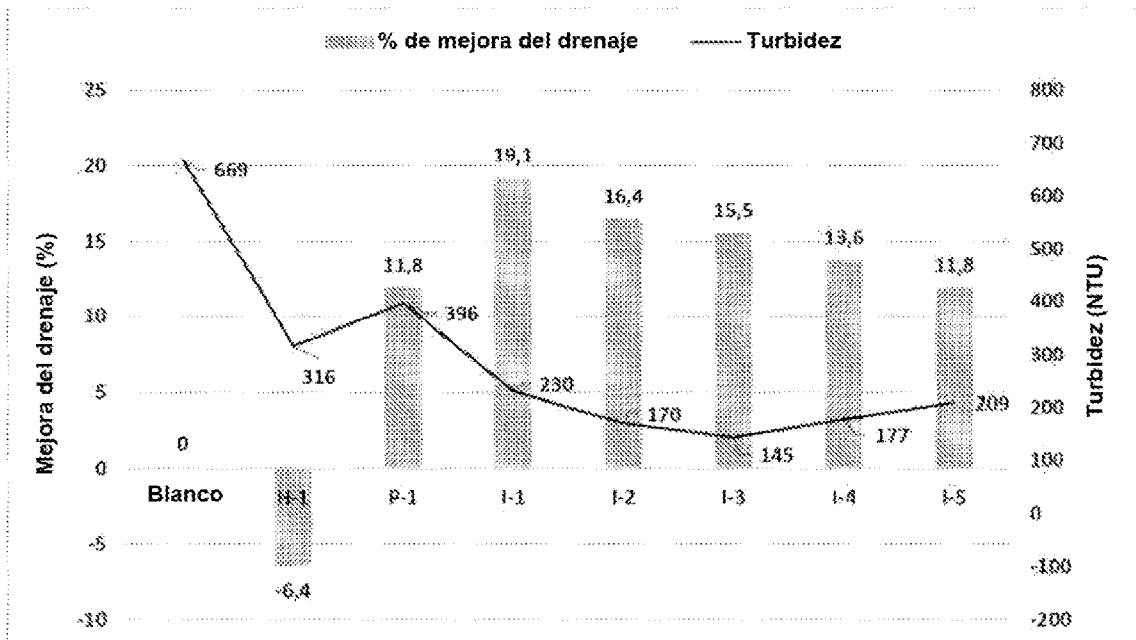
REIVINDICACIONES

- 5 1. Complejo polimérico obtenido mediante la polimerización en emulsión inversa de monómeros solubles en agua: en presencia de un polímero huésped soluble en agua catiónico que comprende las funciones amina **caracterizado** por que el polímero huésped se elige entre poli-(dimetilamina (co)epiclorhidrina) y poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina).
- 10 2. Complejo polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que el polímero huésped es poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina).
3. Complejo polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** por que la relación en masa entre los monómeros solubles en agua y el polímero huésped se encuentra entre 99/1 y 1/99, preferentemente entre 95/5 y 40/60.
- 15 4. Complejo polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que los monómeros solubles en agua se eligen del grupo que comprende:
- 20 - sales de amonio cuaternario de acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME); sales de amonio cuaternario de metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME); cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC); cloruro de acrilamido propiltrimetilamonio (APTAC); cloruro de metacrilamido propiltrimetilamonio (MAPTAC);
- acrilamida; N-isopropilacrilamida; N,N-dimetilacrilamida; N-vinilformamida; N-vinilpirrolidona;
- ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido itacónico; ácido crotónico; ácido maleico; ácido fumárico; ácido 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico; ácido vinilsulfónico; ácido vinilfosfónico; ácido alilsulfónico; ácido alilfosfónico; ácido estirenosulfónico; sales solubles en agua de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o amonio de estos monómeros.
- 25 5. Procedimiento de preparación del complejo polimérico objeto de una de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende las etapas siguientes:
- 30 - preparación de una fase acuosa que comprende al menos un polímero huésped y monómeros solubles en agua;
- emulsificación de dicha solución acuosa en una fase oleosa;
- obtención del complejo polimérico mediante la polimerización de los monómeros solubles en agua.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** por que la polimerización se realiza en ausencia de un agente ramificador o un agente reticulante de tipo etilénico polifuncional.
- 40 7. Procedimiento para la fabricación de papel, cartón o similares, según el cual, antes de formar dicha hoja, se añade a la suspensión de fibras, en uno o varios puntos de inyección, un complejo polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** por que la cantidad de complejo polimérico añadido es, en peso seco, de entre 3 g/tonelada de fibras, ventajosamente celulósicas, y 10.000 g/tonelada de fibras, preferentemente entre 10 g/tonelada de fibras y 7.000 g/tonelada de fibras, y, aún más preferentemente, entre 30 g/tonelada de fibras y 3000 g/tonelada de fibras.
- 50 9. Procedimiento para la fabricación de papel, cartón o similares, que comprende las etapas siguientes sobre una máquina papelera:
- colocar fibras, ventajosamente fibras celulósicas, en una suspensión acuosa;
- añadir el complejo polimérico objeto de una de las reivindicaciones 1 a 4;
- formar una hoja de papel, cartón o similar sobre la tela de la máquina papelera;
- secar la hoja.
- 55 10. Procedimiento para la fabricación de papel, cartón o similares, de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** por que el procedimiento comprende añadir, antes de la formación de la hoja, al menos un aditivo, diferente del complejo polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, elegido entre coagulantes, agentes retenedores, floculantes y almidón.

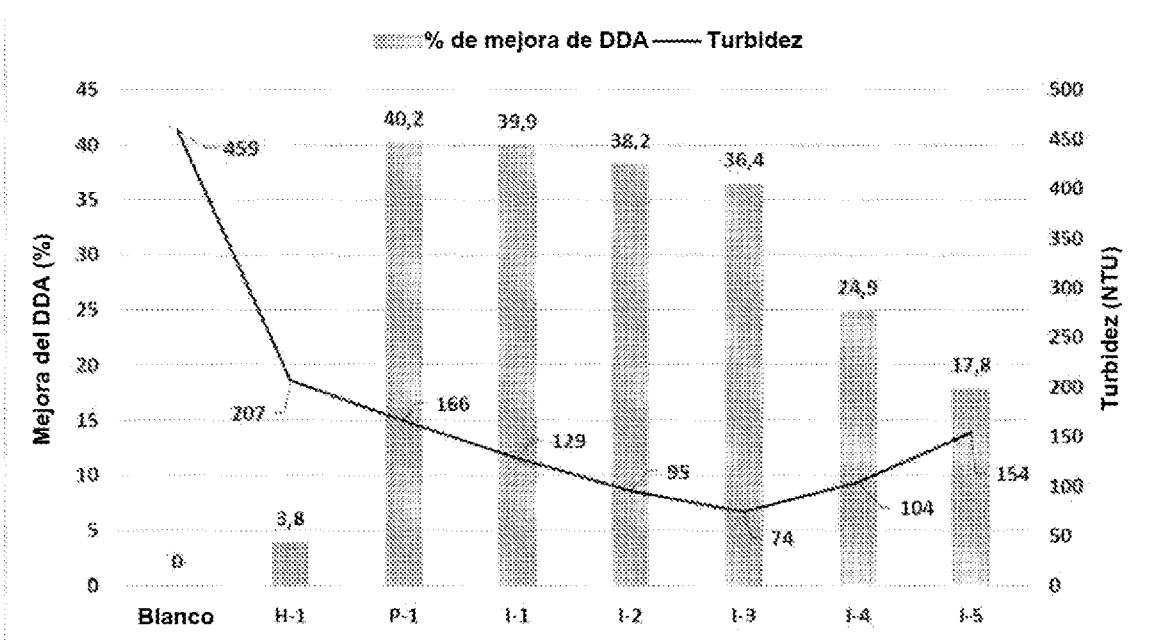
[Fig.1]



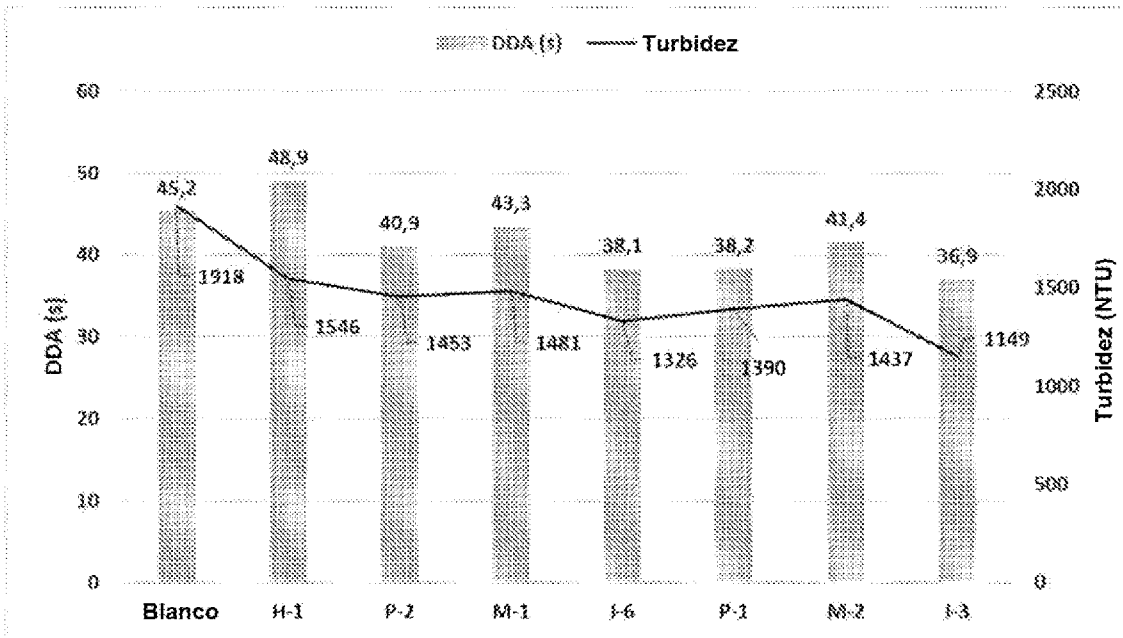
[Fig.2]



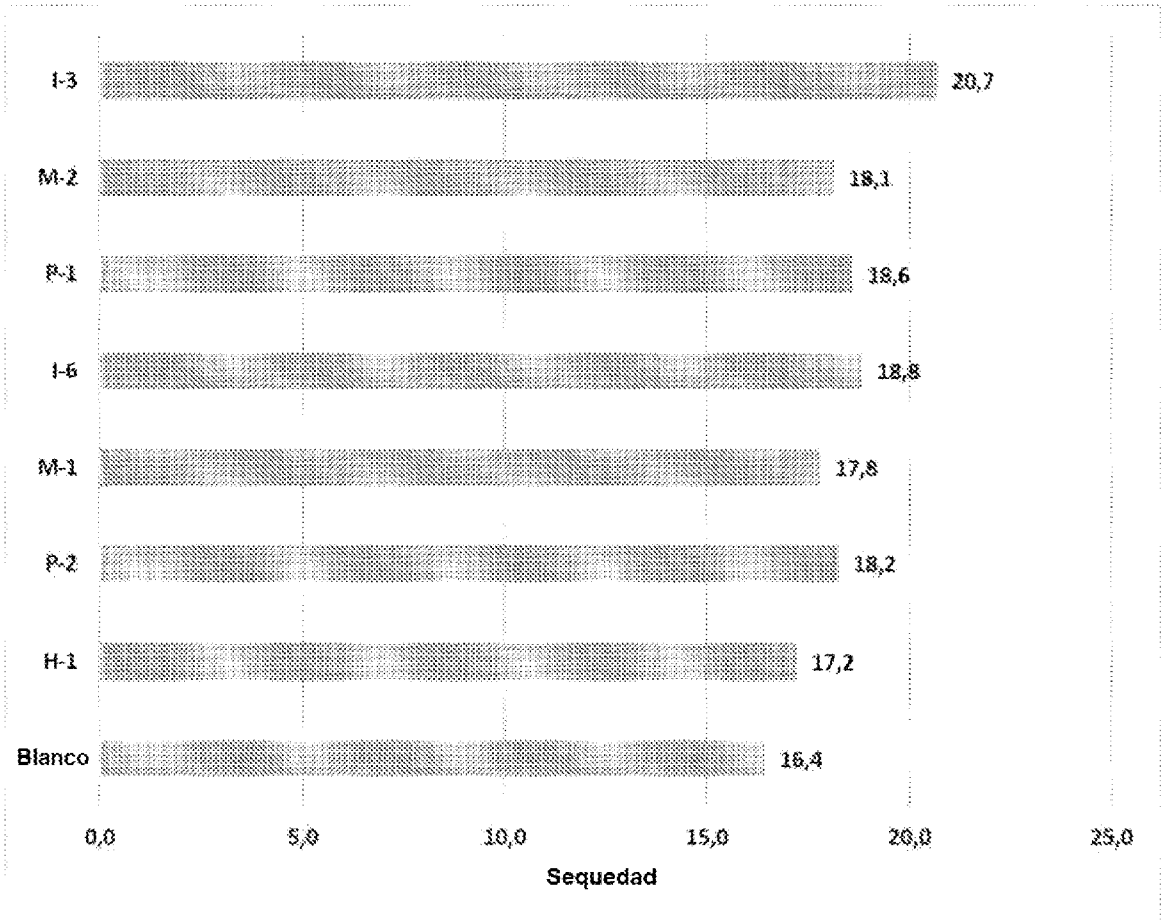
[Fig.3]



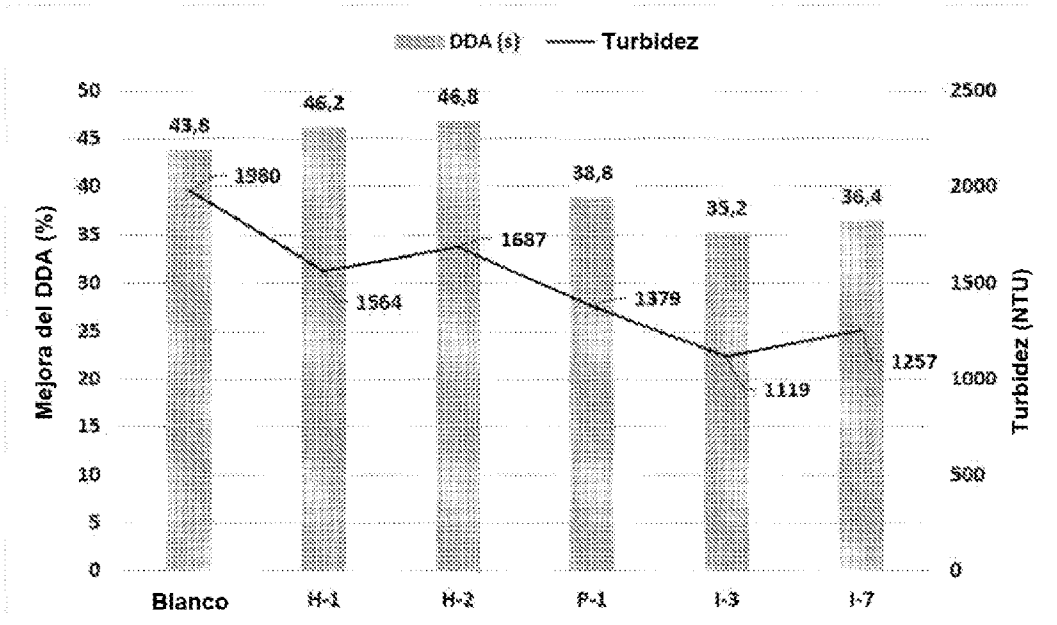
[Fig.4]



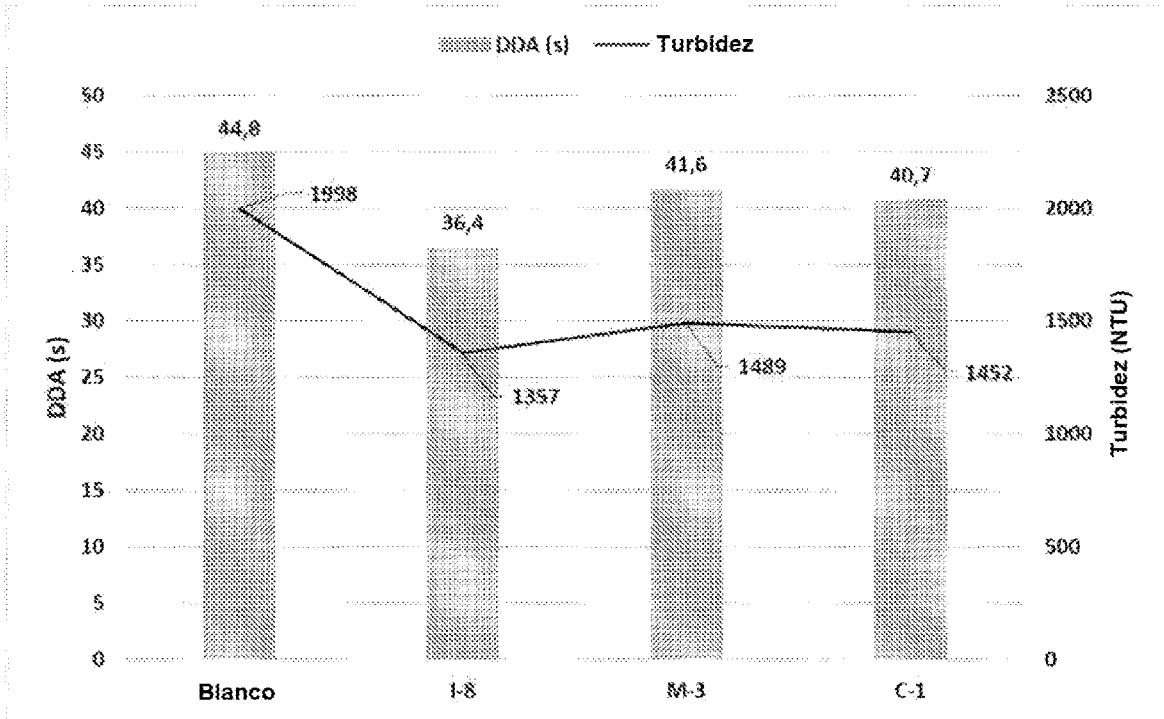
[Fig.5]



[Fig.6]



[Fig.7]



[Fig.8]

