



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 201**

51 Int. Cl.:

C08F 2/16 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05775929 .2**

86 Fecha de presentación : **30.07.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1778736**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, procedimiento para su obtención y su empleo.**

30 Prioridad: **10.08.2004 DE 10 2004 038 983**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Braig, Volker;**
Gauweiler, Werner;
Mukherjee, Pulakesh y
Weidl, Christian Hubert

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, procedimiento para su obtención y su empleo.

La invención se refiere a dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, que pueden obtenerse mediante la polimerización por medio de radicales de monómeros aniónicos en medio acuoso en presencia de, al menos, un estabilizante, a su obtención y a su empleo como agentes espesantes para sistemas acuosos.

Se conoce por la publicación US-A-4 380 600 un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua, según el cual se polimerizan monómeros solubles en agua, que forman polímeros solubles en agua, en una solución acuosa de, al menos, otros polímeros tales como el polietilenglicol, la polivinilpirrolidona o los almidones, en presencia de iniciadores formadores de radicales. La solución acuosa de los otros polímeros, que se dispone de antemano en el caso de la polimerización, contiene entre 3 y 150 partes en peso de los polímeros solubles en agua, referido a 100 partes en peso de agua. La cantidad de los monómeros solubles en agua, empleados en la polimerización, tales como el ácido acrílico, el acrilato de sodio o la acrilamida, está comprendida entre 10 y 150 partes en peso, referido a 100 partes en peso de agua. Para aumentar la estabilidad de las dispersiones acuosas de los polímeros solubles en agua, obtenidas de este modo, puede llevarse a cabo la polimerización, además, en presencia de agentes tensioactivos y, en caso necesario, también en presencia de sales inorgánicas solubles en agua tales como el cloruro de sodio o el sulfato de potasio.

Se conoce por la publicación EP-A-0 183 466 un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua, según el cual se polimerizan los monómeros solubles en agua en una solución acuosa, que contiene una sal, por ejemplo sulfato de amonio, y un agente dispersante polímero, por ejemplo polioles, polietilenglicol y/o polipropilenglicol con un peso molecular de hasta 600 inclusive, polielectrolitos catiónicos o aniónicos. Con excepción de los homopolímeros constituidos por monómeros catiónicos especiales, no pueden prepararse según este procedimiento homopolímeros de monómeros iónicos, véase la publicación EP-A-0 183 466, página 5, líneas 2 a 6. Tal como muestran los ejemplos, pueden prepararse sin embargo los copolímeros a partir de la acrilamida y del ácido acrílico.

Se conoce por la publicación US-A-5,605,970 un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros aniónicos de elevado peso molecular. En este procedimiento se polimeriza una solución acuosa de ácido acrílico mediante la adición de un 2 hasta un 20% en peso de sulfato de amonio, glicerina, etilenglicol y de un terpolímero de bajo peso molecular constituido por un 66% en moles de ácido acrílico, un 22% en moles de acrilato de sodio y un 12% en moles de acrilato de etilhexilo en presencia de un 3 hasta un 14% en moles de acrilato de etilhexilo y de un iniciador de la polimerización a un valor del pH situado por debajo de 4,5, con formación de una dispersión acuosa de un terpolímero de elevado peso molecular constituido por el ácido acrílico, el acrilato de sodio y el acrilato de etilhexilo. El terpolímero se aísla tras el enfriamiento. En el procedimiento conocido es obligatoriamente necesario el empleo de una sal inorgánica y de un monómero hidrófobo tal como el acrilato de etilhexilo. Sin embargo, las propiedades de los polímeros aniónicos son modificadas, sin embargo, de una manera no deseada.

De la misma manera, se conocen dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua de amidas de los ácidos N-vinilcarboxílicos. Éstas se preparan, de conformidad con las enseñanzas de la publicación WO-A 03/046024, mediante la polimerización de amidas de los ácidos N-vinilcarboxílicos en medio acuoso en presencia de estabilizantes polímeros tales como el polietilenglicol, el polipropilenglicol, el acetato de polivinilo, el alcohol polivinílico, el polivinilimidazol o el cloruro de polidialildimetilamonio, o se obtienen mediante polimerización de amidas de los ácidos N-vinilcarboxílicos en soluciones acuosas, que presenten elevadas concentraciones en sales inorgánicas, véanse los ejemplos de la publicación EP-B 0 984 990.

Se conocen por la publicación WO-A 97/34933 dispersiones acuosas de polímeros no iónicos o aniónicos de elevado peso molecular, que se obtienen mediante la polimerización de los monómeros en una solución salina acuosa, saturada, mediante adición de un estabilizante polímero soluble en agua, aniónico. Los monómeros empleados de manera preferente son la acrilamida y/o el ácido acrílico. Los estabilizantes polímeros adecuados son, por ejemplo, los polímeros solubles en agua cargados de manera aniónica con un peso molecular comprendido entre 100.000 y 5 millones tales como los polímeros del ácido acrilamidometilpropanosulfónico. Éstos se emplean en cantidades comprendidas, por ejemplo, entre un 0,1 y un 5 por ciento en peso, referido al conjunto de la dispersión. Durante la polimerización tiene que ajustarse un valor del pH en el intervalo comprendido entre 2 y 5.

Las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos, solubles en agua, que contienen sales inorgánicas en forma disuelta, no pueden ser empleadas, por ejemplo, a título de agentes espesantes para sistemas acuosos tales como las masas para el estucado del papel, puesto que las sales inorgánicas reducen en gran medida la viscosidad el sistema que debe ser espesado. Esta propiedad se conoce como efecto de envenenamiento con sal ("efecto salt poisonig").

Se conocen dispersiones acuosas de polímeros aniónicos, solubles en agua, por la solicitud alemana anterior DE 103 38 828.1, que pueden ser obtenidas mediante la polimerización por medio de radicales de monómeros aniónicos, etilénicamente insaturados, en medio acuoso en presencia de, al menos, un estabilizante, empleándose como estabilizante, al menos, un polímero soluble en agua de los grupos

- (a) polímeros de injerto de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo sobre polietilenglicoles, sobre polietilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino, copolímeros constituidos por acrilatos de alquilpolialquilenglicol o metacrilatos de alquilpolialquilenglicol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico polialquilenglicoles con pesos moleculares M_N comprendido entre 1.000 y 100.000, polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados grupos alquilo, carboxilo o amino con pesos moleculares M_N comprendido entre 1.000 y 100.000

y

- (b) copolímeros hidrolizados constituidos por vinilalquiléteres y por anhídrido del ácido maleico en forma de grupos carboxilo libres y en forma de sales neutralizadas al menos en parte con hidróxidos de metales alcalinos o con bases de amonio y/o un almidón soluble en agua del grupo formado por los almidones de patata modificados de manera catiónica, los almidones de patata modificados de manera aniónica, los almidones de patata degradados y la maltodextrina.

Las dispersiones acuosas se emplean como agentes espesantes para sistemas acuosos tales como masas para el estucado del papel, pastas para estampación pigmentadas, formulaciones cosméticas y agentes para el tratamiento del cuero.

La invención tiene como tarea proporcionar otras dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua, en cuya obtención no tienen que emplearse sales inorgánicas, de acción estabilizante de tal manera, que las dispersiones que se forman están prácticamente exentas de tales sales.

La tarea se resuelve, de conformidad con la invención, con dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, que pueden obtenerse mediante la polimerización por medio de radicales de monómeros aniónicos, etilénicamente insaturados, en medio acuoso en presencia de, al menos, un estabilizante, llevándose a cabo la polimerización en presencia de una combinación formada por, al menos, un polímero soluble en agua del grupo constituido por

- (a) polímeros de injerto de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo sobre (i) polietilenglicoles o (ii) polietilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino o polipropilenglicoles, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino

y

- (b) copolímeros solubles en agua constituidos por

(b1) monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados,

(b2) monómeros catiónicos monoetilénicamente insaturados y, en caso dado,

(b3) monómeros aniónicos, monoetilénicamente insaturados, siendo la proporción de los monómeros catiónicos incorporados por polimerización mayor que la de los monómeros aniónicos,

que actúa como estabilizante.

Como monómeros aniónicos, etilénicamente insaturados, entran en consideración, por ejemplo, los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, con 3 hasta 5 átomos de carbono tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido vinilsulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido vinilfosfónico, el ácido itacónico y/o las sales de los metales alcalinos o de amonio de estos ácidos. A los monómeros aniónicos, que son empleados de manera preferente, pertenecen el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico y el ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Son especialmente preferentes las dispersiones acuosas de los polímeros a base del ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden polimerizarse bien solos para dar homopolímeros o también en mezcla entre sí para dar copolímeros. Ejemplos a este respecto son los homopolímeros del ácido acrílico o los copolímeros del ácido acrílico con el ácido metacrílico y/o con el ácido maleico.

La polimerización de los monómeros aniónicos puede llevarse a cabo, sin embargo, también en presencia de otros monómeros etilénicamente insaturados. Estos monómeros pueden ser no iónicos o pueden portar una carga catiónica. Ejemplos de tales comonómeros son la acrilamida, la metacrilamida, los ésteres del ácido acrílico de alcoholes monovalentes con 1 hasta 20 átomos de carbono, los ésteres del ácido metacrílico de alcoholes monovalentes con 1 hasta 20 átomos de carbono, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, los (met)acrilatos de dialquilaminoetilo, los (met)acrilatos de dialquilaminopropilo, el cloruro de dialildimetilamonio, la N-vinilformamida, el vinilimidazol y el vinilimidazol cuaternizado. Los monómeros básicos tales como los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo el acrilato de dimetilaminoetilo o el metacrilato de dimetilaminoetilo, pueden emplearse en la polimerización tanto en forma de las bases libres así como, también, en forma parcialmente neutralizada o en forma totalmente neutralizada o,

ES 2 307 201 T3

por ejemplo, en forma cuaternizada con halogenuros de alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono. Los comonomeros se emplean en la obtención de los polímeros aniónicos por ejemplo en cantidades tales, que los polímeros formados sean solubles en agua y presenten una carga aniónica. Con referencia a los monómeros, empleados en total en la polimerización, la cantidad en comonomeros no iónicos y/o catiónicos está comprendida, por ejemplo, entre 0 y 99, de manera preferente entre 5 y 75% en peso.

Los copolímeros preferentes son, por ejemplo, los copolímeros constituidos por un 25 hasta un 90% en peso de ácido acrílico y por un 75 hasta un 10% en peso de acrilamida. Son especialmente preferentes los homopolímeros del ácido acrílico, que pueden obtenerse mediante polimerización por medio de radicales del ácido acrílico en ausencia de otros monómeros así como los copolímeros constituidos por el ácido acrílico y/o por el ácido metacrílico, que pueden prepararse mediante copolimerización del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico en presencia de pentaeritritatrililéter, de N,N'-diviniletilenurea, de aliléteres, que contengan al menos dos grupos alilo, de azúcares tales como la sacarosa, la glucosa o la manosa o la trialilamina así como mezclas de estos compuestos.

La polimerización puede llevarse a cabo, además, en presencia de, al menos, un reticulante. Se obtienen, entonces, copolímeros con un peso molecular mayor que en el caso de la polimerización de los monómeros aniónicos en ausencia de un reticulante. La incorporación de un reticulante en los polímeros conduce, además, a una menor solubilidad de los polímeros en agua. En función de la cantidad de reticulante incorporado por polimerización, los polímeros serán insolubles en agua, sin embargo son hinchables en agua. Entre la total solubilidad de los polímeros en agua y el hinchamiento de los polímeros en agua existen transiciones fluidas. Los polímeros reticulados tienen una elevada capacidad de absorción de agua como consecuencia de su capacidad de hinchamiento en agua. A título de ejemplo pueden ser empleados como agentes espesantes para sistemas acuosos tales como masas para el estucado del papel.

Como reticulantes pueden emplearse todos aquellos compuestos que dispongan en la molécula de, al menos, dos dobles enlaces etilénicamente insaturados. Tales compuestos se emplean, por ejemplo, para la obtención de los ácidos poliacrílicos reticulados como polímeros superabsorbentes, véase la publicación EP-A 0 858 478, página 4, línea 30 hasta página 5, línea 43. Ejemplos de reticulantes son la trialilamina, el pentaeritritatrililéter, la metilénbisacrilamida, la N,N'-diviniletilenurea, los aliléteres que contengan al menos dos grupos alilo o los viniléteres que presenten al menos dos grupos vinilo de alcoholes polivalentes tales como por ejemplo el sorbitol, el 1,2-etanodiol, el 1,4-butanodiol, el trimetilolpropano, la glicerina, el dietilenglicol y de azúcares tales como la sacarosa, la glucosa, la manosa, los alcoholes divalentes con 2 hasta 4 átomos de carbono esterificados totalmente con ácido acrílico o con ácido metacrílico tales como el dimetacrilato de etilenglicol, el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de butanodiol, el diacrilato de butanodiol, los diacrilatos o los dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares comprendidos entre 300 y 600, el triacrilato de trimetilenpropano etoxilado o el trimetacrilato de trimetilenpropano etoxilado, el trimetacrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butanol, el triacrilato de pentaeritrita, el tetraacrilato de pentaeritrita y el cloruro de trialilmetilamonio. Cuando en la obtención de las dispersiones aniónicas se utilicen reticulantes, las cantidades empleadas respectivamente de reticulante estarán comprendidas, por ejemplo, entre un 0,0005 y un 5,0, de manera preferente entre un 0,001 y un 1,0% en peso, referido a los monómeros empleados en total para la polimerización. Los reticulantes empleados de manera preferente son el pentaeritritatrililéter, la N,N'-diviniletilenurea, los aliléteres que contengan al menos dos grupos alilo de azúcares tales como la sacarosa, la glucosa o la manosa y la trialilamina así como mezclas de estos compuestos.

La polimerización puede llevarse a cabo, además, en presencia de, al menos, un agente para la transferencia de las cadenas. Entonces se obtienen polímeros que tienen un peso molecular menor que el de los polímeros que se preparan sin agente para la transferencia de las cadenas. Ejemplos de agentes para la transferencia de las cadenas son aquellos compuestos que contengan azufre en forma enlazada, tales como el dodecilmercaptano, el tioglicol, el etiltioetanol, el sulfuro de di-n-butilo, el sulfuro de di-n-octilo, el sulfuro de difenilo, el disulfuro de diisopropilo, el 2-mercaptotetanol, el 1,3-mercaptopropanol, el 3-mercaptopropano-1,2-diol, el 1,4-mercaptobutanol, el ácido tioglicólico, el ácido 3-mercaptopropiónico, el ácido mercaptosuccínico, el ácido tioacético y la tiourea, los aldehídos, los ácidos orgánicos tales como el ácido fórmico, el formiato de sodio o el formiato de amonio, los alcoholes tales como especialmente el isopropanol así como los compuestos del fósforo, por ejemplo el hipofosfito de sodio. Para la polimerización puede emplearse un solo agente para la transferencia de las cadenas o varios agentes para la transferencia de las cadenas. Cuando se utilicen éstos agentes en la polimerización, se emplearán, por ejemplo, en una cantidad comprendida entre un 0,01 y un 5,0, de manera preferente comprendida entre un 0,2 y un 1% en peso, referido al conjunto de los monómeros. Los agentes para la transferencia de las cadenas se emplearán en la polimerización de manera preferente junto con, al menos, un reticulante. Mediante la variación de la cantidad y de la relación entre el agente para la transferencia de las cadenas y el reticulante es posible controlar la reología de los polímeros formados. Los agentes para la transferencia de las cadenas y/o los reticulantes pueden disponerse de antemano en la polimerización, por ejemplo, en el medio acuoso para la polimerización o pueden dosificarse a la carga para la polimerización junto con los monómeros o independiente de los mismos a medida que avanza la polimerización.

En la polimerización se utilizan, de manera usual, iniciadores que formen radicales bajo las condiciones de la reacción. Los iniciadores adecuados para la polimerización son, por ejemplo, los peróxidos, los hidroperóxidos, el peróxido de hidrógeno, el persulfato de sodio o de potasio, los catalizadores de tipo Redox y los compuestos azoicos tales como el dihidrocloruro de la 2,2-azobis(N,N-dimetilenisobutiroamidina), el 2,2-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), el 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y el dihidrocloruro del 2,2-azobis(2-amidinopropano). Los iniciadores se emplean en las cantidades usuales en la polimerización. De manera preferente, se emplean iniciadores de tipo azoico como iniciadores de la polimerización. Sin embargo la polimerización puede iniciarse también con ayuda de irradiaciones ricas en energía tales como irradiaciones electrónicas o mediante irradiación con luz UV.

ES 2 307 201 T3

Las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos solubles en agua tienen una concentración polímera en polímeros aniónicos comprendida, por ejemplo, entre un 1 y un 70% en peso, en la mayoría de los casos está comprendida entre un 5 y un 50, de manera preferente comprendida entre un 10 y un 25 y, de forma especialmente preferente, comprendida entre un 15 y un 20% en peso.

Estas dispersiones contienen, de conformidad con la invención, al menos dos grupos diferentes de los polímeros (a) y (b) precedentemente citados para la estabilización de los polímeros aniónicos que se forman durante la polimerización. La cantidad de estabilizantes (a) y (b) en la dispersión acuosa está comprendida, por ejemplo, entre un 1 y un 40% en peso, en la mayoría de los casos está comprendida entre un 5 y un 30% en peso y, de manera preferente, está comprendida entre un 10 y un 25% en peso. Las dispersiones acuosas tienen, por ejemplo, a un valor de pH de 2,5 viscosidades en el intervalo comprendido entre 200 y 100.000 mPas, de manera preferente comprendido entre 200 y 20.000 mPas, de manera preferente comprendido entre 200 y 10.000 mPas (medidas en el viscosímetro Brookfield a 20°C, husillo 6, 100 revoluciones por minuto).

A los estabilizantes del grupo (a) pertenecen los polímeros de injerto del acetato de vinilo y/o del propionato de vinilo sobre (i) polietilenglicoles o (ii) polietilenglicoles o polipropilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino, así como, también, polialquilenglicoles y polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino.

Los polialquilenglicoles han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO-A 03/046024, página 4, línea 37 hasta página 8, línea 9. Los polialquilenglicoles contenidos en dicha publicación pueden emplearse bien directamente como estabilizante del grupo (a) o pueden modificarse de tal manera que a 100 partes en peso de los polialquilenglicoles se injerten, por ejemplo, entre 10 y 1.000, de manera preferente entre 30 y 300 partes en peso de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo. De manera preferente, se emplea como base para el injerto el polietilenglicol con un peso molecular M_N comprendido entre 1.000 y 100.000 y se injerta sobre el mismo el acetato de vinilo.

Otros estabilizantes (a) adecuados son los polialquilenglicoles que ya han sido citados precedentemente así como los polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino. Los polímeros que han sido citados precedentemente tienen, por ejemplo, pesos moleculares M_N comprendidos entre 100 y 100.000, de manera preferente comprendidos entre 300 y 80.000, de manera especialmente preferente comprendidos entre 600 y 50.000 y, de manera especial, comprendidos entre 1.000 y 50.000. Tales polímeros han sido descritos, por ejemplo, en la publicación precedentemente citada WO-A 03/046024, página 4, línea 37 hasta página 8, línea 9. Los polialquilenglicoles preferentes son, por ejemplo, el polietilenglicol, el polipropilenglicol así como los copolímeros bloque formados por óxido de etileno y por óxido de propileno. Los copolímeros bloque pueden contener incorporados por polimerización óxido de etileno y óxido de propileno en cantidades arbitrarias y en un orden arbitrario. Los grupos extremos OH de los polialquilenglicoles pueden estar cerrados en los grupos extremos en caso dado por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino, entrando en consideración como grupo extremo, de manera preferente, un grupo metilo.

Los estabilizantes del grupo (a), que son empleados de manera especialmente preferente, son los copolímeros constituidos por el óxido de etileno y por el óxido de propileno. Son especialmente preferentes los copolímeros bloque constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular M_N comprendido entre 500 y 20.000 g/mol y con un contenido en unidades de óxido de etileno comprendido entre un 10 y un 80% en moles.

Los polímeros del grupo (a), solubles en agua, se emplean en la obtención de las dispersiones, por ejemplo, en cantidades comprendidas entre un 1 y un 39,5% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 5 y un 30% en peso y, de forma especialmente preferente, comprendida entre un 10 y un 25% en peso, referido al conjunto de la dispersión.

Como polímeros del grupo (b) se emplean copolímeros solubles en agua constituidos por

(b1) monómeros solubles en agua, no iónicos, monoetilénicamente insaturados,

(b2) monómeros solubles en agua, catiónicos, monoetilénicamente insaturados y, en caso dado,

(b3) monómeros solubles en agua, aniónicos, monoetilénicamente insaturados, siendo la proporción de los monómeros catiónicos, incorporados por polimerización, mayor que la de los monómeros aniónicos.

Ejemplos de monómeros (b1) solubles en agua, no iónicos, son la acrilamida, la metacrilamida, la N-vinilformamida, la N-vinilpirrolidona y la N-vinilcaprolactama. En principio son adecuados como monómeros del grupo (b1) todos los monómeros no iónicos, monoetilénicamente insaturados, que tengan una solubilidad en agua de, al menos, 100 g/l a una temperatura de 20°C. Son especialmente preferentes los monómeros (b1), que sean miscibles con agua en cualquier proporción y que formen soluciones acuosas claras, tales como la acrilamida o la N-vinilformamida.

Los monómeros (b2) solubles en agua, catiónicos, monoetilénicamente insaturados son, por ejemplo, los (met) acrilatos de dialquilaminoalquilo tales como el acrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el acrilato didietilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, el acrilato de dimetilaminopropilo, el metacrilato de dietilaminopropilo, el acrilato de dietilaminopropilo y el metacrilato de dietilaminopropilo, los halogenuros de dial-

quildialilamonio tales como el cloruro de dimetildialilamonio y el cloruro de dietildialilamonio, el N-vinilimidazol y el N-vinilimidazol cuaternizado. Los monómeros básicos, tales como el acrilato de dimetilaminoetilo o el metacrilato de dimetilaminoetilo pueden emplearse tanto en forma de las bases libres así como, también, en forma parcial o totalmente neutralizada con ácidos tales como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fórmico y el ácido p-toluenosulfónico. Los monómeros básicos pueden estar cuaternizados, además, parcial o totalmente con halogenuros de alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono y/o con halogenuros de alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono y de alquilarilo con 1 hasta 18 átomos de carbono y se emplean en la polimerización en esta forma. Ejemplos a este respecto son los (met)acrilatos de dimetilaminoetilo cuaternizados con cloruro de metilo tales como el metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo o el metocloruro del metacrilato de dimetilaminoetilo. Los polímeros del grupo (b) pueden contener también unidades de vinilamina en concepto de grupos catiónicos. Tales polímeros pueden ser obtenidos, por ejemplo, polimerizándose la N-vinilformamida, en caso dado junto con, al menos, un monómero aniónico, soluble en agua, y los polímeros se hidrolizan a continuación, con disociación parcial de los grupos formilo, para dar polímeros que contengan unidades de vinilamina.

Los polímeros del grupo (b) pueden contener incorporado por polimerización, en caso dado, además, al menos, un monómero (b3) aniónico, monoetilénicamente insaturado. Ejemplos de tales monómeros son los monómeros aniónicos que han sido citados precedentemente, que formen polímeros solubles en agua tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido vinilsulfónico, el ácido vinilfosfónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido crotonico, el ácido itacónico así como las sales de los metales alcalinos y de amonio de estos ácidos.

Ejemplos de copolímeros del grupo (b) son los copolímeros solubles en agua constituidos por

- (b1) la acrilamida, la metacrilamida, la N-vinilformamida, la N-vinilpirrolidona y/o la N-vinilcaprolactama,
- (b2) el acrilato de dialquilaminoalquilo, el metacrilato de dialquilaminoalquilo, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo parcial o totalmente neutralizados, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo cuaternizados, los halogenuros de dialquildialilamonio, el N-vinilimidazol y el N-vinilimidazol cuaternizado y, en caso dado,
- (b3) el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido vinilsulfónico, el ácido vinilfosfónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido crotonico, el ácido itacónico así como las sales de los metales alcalinos y de amonio de estos ácidos.

Los polímeros (b) solubles en agua contienen, por ejemplo

- (b1) entre un 2 y un 90, de manera preferente entre un 20 y un 80 y, de forma especialmente preferente, entre un 35 y un 70% en moles de, al menos, un monómero no iónico,
- (b2) entre un 2 y un 90, de manera preferente entre un 20 y un 80 y, de forma especialmente preferente, entre un 35 y un 70% en moles de, al menos, un monómero catiónico
y
- (b3) desde 0 hasta un 48,9% en moles, de manera preferente desde 0 hasta un 30 y, de forma especialmente preferente, desde 0 hasta un 10% en moles de, al menos, un monómero aniónico en forma incorporada por polimerización, siendo la proporción de las unidades monómeras catiónicas mayor que la de las unidades monómeras aniónicas.

Ejemplos individuales para los polímeros (b) son los copolímeros constituidos por acrilamida y por el metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo, los copolímeros constituidos por acrilamida y por el metocloruro del metacrilato de dimetilaminoetilo, los copolímeros constituidos por la acrilamida y por el metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo, los copolímeros constituidos por la metacrilamida y por el metocloruro del metacrilato de dimetilaminoetilo, los copolímeros constituidos por la acrilamida, por el metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo y por el ácido acrílico, los copolímeros constituidos por la acrilamida, por el metocloruro del metacrilato de dimetilaminoetilo y por el ácido metacrílico y los copolímeros constituidos por la acrilamida, por el metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo y por el ácido acrílico.

Los polímeros (b) tienen, por ejemplo, un valor K comprendido entre 15 y 200, de manera preferente comprendido entre 30 y 150 y, de forma especialmente preferente, comprendido entre 45 y 110 (determinado según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, tomo 13, 58 - 64 y 71 - 74 (1932) en solución acuosa de sal común al 3% en peso a 25°C, una concentración en polímero de un 0,1% en peso y un valor del pH de 7).

Las dispersiones acuosas, de conformidad con la invención, contienen los polímeros del grupo (b) por ejemplo en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 15, de manera preferente comprendidas entre un 1 y un 10% en peso.

ES 2 307 201 T3

Las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos contienen de manera preferente a título de estabilizante una combinación constituida por

(a) al menos un copolímero bloque formado por óxido de etileno y por óxido de propileno
y

(b) al menos un copolímero formado por la acrilamida y por el metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo.

El copolímero (b) puede contener, en caso dado, además hasta un 5% en moles de ácido acrílico en forma incorporada por polimerización.

La relación entre los componentes (a) y (b) en las mezclas de estabilizante puede variar dentro de amplios límites. A título de ejemplo puede estar comprendida entre 50 : 1 y 1 : 10. De manera preferente, la proporción entre (a) : (b) se elige, al menos, con un valor de 1,5 : 1, de manera especial con un valor de 7 : 1 bis 10 : 1.

El objeto de la invención está constituido, además, también por un procedimiento para la obtención de las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua mediante la polimerización por medio de radicales de monómeros aniónicos, etilénicamente insaturados, en medio acuoso en presencia de, al menos, un estabilizante, llevándose a cabo la polimerización en presencia de una combinación constituida por al menos un polímero soluble en agua elegido del grupo formado por

(a) polímeros de injerto de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo sobre (i) polietilenglicoles o (ii) polietilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino o polipropilenglicoles, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino
y

(b) copolímeros solubles en agua constituidos por

(b1) monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados,

(b2) monómeros catiónicos monoetilénicamente insaturados y, en caso dado,

(b3) monómeros aniónicos, monoetilénicamente insaturados, siendo la proporción de los monómeros catiónicos incorporados por polimerización mayor que la de los monómeros aniónicos,

que actúa como estabilizante.

Se obtienen dispersiones acuosas estables de polímeros aniónicos con un tamaño de las partículas comprendido entre 0,1 y 200 μm , de manera preferente comprendido entre 0,5 y 70 μm . El tamaño de las partículas puede determinarse, por ejemplo, mediante microscopia óptica, por difracción de la luz o mediante microscopia electrónica con fractura por congelación. Las dispersiones acuosas se preparan, por ejemplo, a valores del pH comprendidos entre 0,5 y 6, de manera preferente comprendidos entre 1 y 3. En el caso de que los valores del pH se encuentren por debajo de 6, las dispersiones con un contenido en polímeros aniónicos comprendido entre aproximadamente un 5 y un 35% en peso, tienen una viscosidad relativa baja. Sin embargo, si se diluye hasta un contenido en polímeros aniónicos situado por debajo del 2% en peso, aumentará en gran medida la viscosidad de la mezcla.

El objeto de la invención está constituido, además, por el empleo de las dispersiones acuosas como agentes espesantes para sistemas acuosos, por ejemplo como sistemas espesantes para masas para el estucado del papel, como pastas para estampación pigmentadas, como pinturas acuosas, formulaciones cosméticas, como artículos farmacéuticos y como productos agroquímicos. Las dispersiones acuosas, de conformidad con la invención, pueden emplearse, también, como agentes de recubrimiento para sustratos tales como papel, madera, vidrio, metal y artículos de cerámica así como en los artículos de lavado y de limpieza. Éstas son adecuadas, al mismo tiempo, como matrices para la liberación controlada de productos activos en formulaciones cosméticas o farmacéuticas.

Las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos se emplean, de manera preferente, como agentes espesantes, por ejemplo como aditivos para las masas destinadas al estucado del papel, como agentes espesantes para las pastas para estampación pigmentadas y como aditivos para las pinturas acuosas tales como pinturas para fachadas. De la misma manera se utilizan en la industria cosmética, por ejemplo en preparaciones cosméticas para el cabello tales como acondicionadores o fijadores capilares o como espesantes para formulaciones cosméticas así como para el tratamiento superficial del cuero. Las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos pueden emplearse en general como modificadores de la reología de preparaciones tales como por ejemplo las pastas para estampación pigmentadas o las formulaciones cosméticas.

ES 2 307 201 T3

Una forma especial de realización de las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos, de conformidad con la invención, consiste en la obtención de sustratos flexibles estampados y, de manera especial, artículos textiles estampados, que se denominarán a continuación procedimientos para el estampado de artículos textiles.

5 Para la realización del procedimiento para el estampado de los artículos textiles puede procederse, por ejemplo, de tal manera que, al menos se elabore una dispersión acuosa, de conformidad con la invención, para dar una pasta para estampación pigmentada y, a continuación, se estampan sustratos textiles según métodos en sí conocidos. De manera ventajosa se preparan tales pastas para estampación pigmentada mediante la mezcla de, al menos, una dispersión acuosa, de conformidad con la invención, con los agentes auxiliares usuales en los procesos de estampación y, al
10 menos, con un pigmento. De manera ventajosa se ajusta la intensidad del color, de manera ventajosa, mediante el ajuste de la proporción entre el pigmento y la dispersión acuosa empleada de conformidad con la invención.

Los pigmentos se añaden a la pasta para estampación pigmentada, de manera preferente en forma de preparaciones pigmentosas. Las preparaciones pigmentosas contienen, de manera usual, entre un 20 y un 60% en peso de pigmento, además agua y uno o varios compuestos tensioactivos, por ejemplo uno o varios emulsionantes, a modo de ejemplo
15 pueden citarse los alcoholes con 10 hasta 30 átomos de carbono polialcoxilados.

En el ámbito de la presente invención, se entenderá por pigmentos aquellos colorantes prácticamente no solubles, finamente dispersados, de naturaleza orgánica o inorgánica según la definición de la norma DIN 55944. De manera
20 preferente, se elegirá, al menos, un pigmento orgánico y/o un pigmento metálico.

Ejemplos de los pigmentos orgánicos son

- 25 - pigmentos monoazoicos: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 y 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 y 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 y 183;
- pigmentos diazoicos: C.I. Pigment Orange 16, 34 y 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 y 242; C.I. Pigment
30 Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 y 188;
- pigmentos de antantrona: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- pigmentos de antraquinona: C.I. Pigment Yellow 147 y 177; C.I. Pigment Violet 31;
- 35 - pigmentos de antraquinona: C.I. Pigment Yellow 147 y 177; C.I. Pigment Violet 31;
- pigmentos de antrapirimidina: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- 40 - pigmentos de quinacridona: C.I. Pigment Red 122, 202 y 206; C.I. Pigment Violet 19;
- pigmentos de quinoftalona: C.I. Pigment Yellow 138;
- pigmentos de dioxazina: C.I. Pigment Violet 23 y 37;
- 45 - pigmentos de flavantrona: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- pigmentos de indantrona: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) y 64 (C.I. Vat Blue 6);
- 50 - pigmentos de isoindolina: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 y 185;
- pigmentos de isoindolinona: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 y 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 y 185;
- 55 - pigmentos de isoviolantrona: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- pigmentos de complejos metálicos: C.I. Pigment Yellow 117, 150 y 153; C.I. Pigment Green 8;
- pigmentos de perinona: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red
60 15);
- pigmentos de perileno: C.I. Pigment Black 31 y 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) y 224; C.I. Pigment Violet 29;
- 65 - pigmentos de ftalocianina: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigment Green 7 y 36;
- pigmentos de pirantrona: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);

ES 2 307 201 T3

- pigmentos de tioindigo: C.I. Pigment Red 88 y 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- pigmentos de triarilcarbonio: C.I. Pigment Blue 1, 61 y 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 y 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 y 27; C.I. Pigment Black 1 (negro de anilina);
- C.I. Pigment Yellow 101 (amarillo de aldazina)
- C.I. Pigment Brown 22.

Ejemplos de pigmentos especialmente preferentes son: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 y 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 y 43 y C.I. Pigment Green 7.

Otros pigmentos adecuados son los pigmentos metálicos tales como por ejemplo el bronce de oro, el bronce de plata, los pigmentos de Iriodin, la mica.

El diámetro medio de los pigmentos empleados se encuentra, de manera usual, en el intervalo comprendido entre 20 nm y 1,5 μ m, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 300 y 500 nm.

Como agentes aglutinantes pueden emplearse todos los agentes aglutinantes que son usuales en la estampación de los artículos textiles, por ejemplo los agentes aglutinantes a base de poliuretanos y, de manera preferente, los agentes aglutinantes a base de acrilato (acrylatbinder). Los agentes aglutinantes a base de acrilato son, de manera usual, copolímeros del ácido (met)acrílico de uno o varios con ésteres de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono del ácido (met)acrílico y, en caso dado, otros comonómeros tales como, por ejemplo, el (met)acrilonitrilo y el estireno, pudiendo estar parcial o completamente neutralizado el ácido (met)acrílico con, por ejemplo, hidróxido de metales alcalinos o con amoníaco.

Los agentes aglutinantes, de manera especial los agentes aglutinantes a base de acrilato, tienen, por ejemplo, una temperatura de transición vítrea Tg de, al menos, 0°C, determinada, por ejemplo, según la ecuación de Fox o determinada según el DSC (análisis calorimétrico diferencial, Differential Scanning Calorimetry).

La relación entre el pigmento y el agente aglutinante puede elegirse dentro de amplios límites. De este modo es posible, por ejemplo, elegir la proporción en peso entre el pigmento y el agente aglutinante entre 20 : 1 y 1 : 100. En una forma preferente de realización de la presente invención se ajustará la relación entre el pigmento y la dispersión acuosa, empleada de conformidad con la invención, de tal manera, que la proporción en peso entre el pigmento y la parte de materia sólida de la dispersión acuosa, empleada de conformidad con la invención, se encuentre en el intervalo comprendido entre 1 : 1 y 1 : 20.

Naturalmente es posible, también, efectuar una mezcla previa del pigmento y del agente aglutinante en una proporción en peso en el intervalo comprendido entre 20 : 1 y 10 : 1 y añadir sólo otro agente aglutinante inmediatamente antes de la estampación.

Otros agentes auxiliares usuales para pastas de estampación pigmentada en la estampación de artículos textiles son conocidos por la publicación Ullmann, Handbuch der technischen Chemie y Verfahrenstechnik, véase por ejemplo la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, entrada: Textile Auxiliaries, tomo A26, página 286 y siguientes y 296 y siguientes, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basilea; 1996, y la publicación dem Textil-Hilfsmittel-Katalog, Konradin Verlag Robert Kohlhammer GmbH, D-70771 Leinfelden-Echterdingen. Como agentes auxiliares usuales pueden citarse a título de ejemplo los espesantes, los fijadores, los mejoradores del tacto, los eliminadores de la espuma, los mejoradores de la reología, los suministradores de acidez y los emulsionantes:

En una forma preferente de realización de la presente invención las pastas para estampación pigmentadas contienen, además, mejoradores del tacto, elegidos entre las siliconas, especialmente los polidimetilsiloxanos, y los ésteres de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono de los ácidos grasos. Ejemplos de mejoradores del tacto que pueden ser adquiridos en el comercio, que pueden ser aportados a las pastas para estampación pigmentadas de conformidad con la invención son Acramin® plastificante SI (Bayer AG), Luprimol SIG®, Luprimol TX 4732 y Luprimol CW® (BASF Aktiengesellschaft).

En una forma de realización preferente de la presente invención, las pastas para estampación pigmentadas contienen como otros aditivos uno o varios emulsionantes. Ejemplos de los emulsionantes adecuados son los poliglicoléteres substituidos por arilo o por alquilo. Ejemplos de emulsionantes adecuados que pueden ser obtenidos en el comercio son Emulgator W® (Bayer), Luprintol PE New® y Luprintol MP® (BASF Aktiengesellschaft).

Para la obtención de las pastas para estampación pigmentadas puede procederse, por ejemplo, de tal manera que se agita agua, en caso dado un agente desespumante, por ejemplo un agente desespumante a base de silicona y se añade al menos un agente aglutinante prosiguiéndose la formación de la mezcla. A continuación pueden aportarse uno o varios emulsionantes y, al menos, un pigmento. Otro componente de una pasta para estampación pigmentada puede ser un

ES 2 307 201 T3

mejorador del tacto, que se añadirá a continuación en el momento de la obtención de una pasta para estampación pigmentada. Los mejoradores del tacto adecuados son, por ejemplo, las emulsiones de silicona. A continuación se añade, al menos, una dispersión acuosa de conformidad con la invención y la mezcla se homogeneiza por ejemplo agitándola.

Una pasta para estampación pigmentada típica contiene, de manera respectiva por kilogramo de pasta para estampación pigmentada,

desde 5 hasta 400 g, de manera preferente desde 10 hasta 250 g de agente aglutinante, por ejemplo de agente aglutinante de acrilato,

desde 0 hasta 100 g, de manera preferente desde 1 hasta 5 g de emulsionante,

desde 1 hasta 500 g, de manera preferente desde 1,5 hasta 75 g de una dispersión acuosa de conformidad con la invención,

desde 0 hasta 500 g, de manera preferente desde 0,1 hasta 250 g, de manera preferente desde 0,5 hasta 120 g de, al menos, un pigmento, en caso dado otros agentes auxiliares; siendo el resto preferentemente agua.

En una forma de realización de la presente invención, las pastas para estampación pigmentadas tienen a 20°C una viscosidad en el intervalo comprendido entre 3 y 40.000 mPa·s, de manera preferente comprendida entre 200 y 2.000 mPa·s y, de manera especialmente preferente, comprendida entre 600 y 1.000 mPa·s. Las viscosidades pueden determinarse según los métodos usuales, especialmente, por ejemplo, con un viscosímetro de rotación, por ejemplo con el dispositivo para ensayar la viscosidad VT02 o VT24 de la firma Haake Mess-Technik GmbH u. Co., Karlsruhe.

La estampación pigmentada mediante el empleo de, al menos, una pasta para la estampación pigmentada, puede llevarse a cabo según diversos procedimientos, que son en sí conocidos. Por regla general se emplea una plantilla, a través de la cual se prensa con una rasqueta la pasta para estampación pigmentada de conformidad con la invención. Este procedimiento pertenece a los procedimientos de estampación por serigrafía. Los procedimientos para la estampación pigmentada mediante el empleo de, al menos, una pasta para estampación pigmentada proporcionan sustratos estampados con un tacto excelente. El objeto de la presente invención está constituido, por lo tanto, por sustratos flexibles y, de manera especial, por artículos textiles, estampados según el procedimiento de estampación con empleo de, al menos, una pasta para estampación pigmentada.

Para la realización del procedimiento para la estampación pigmentada se procede, preferentemente, de tal manera que el artículo textil se estampa al menos con una pasta para estampación pigmentada y a continuación se seca. Es especialmente preferente una forma de trabajo según la cual se someta a un secado previo al sustrato estampado con la pasta de estampación como paso previo al secado propiamente dicho, por ejemplo hasta una humedad residual en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 2% en peso. El secado previo o bien el secado puede llevarse a cabo en aparatos usuales. De este modo puede llevarse a cabo, por ejemplo, cuando se intente el tratamiento de sustratos textiles, en todos los grupos para la fijación y el secado usuales en la industria textil. Las temperaturas adecuadas para el secado o bien para el secado previo están comprendidas, por ejemplo, entre 50 y 300°C, de manera preferente entre 70 y 180°C.

A continuación puede someterse a un tratamiento térmico durante un período de tiempo de, por ejemplo, 10 segundos hasta 60 minutos, de manera preferente desde 0,5 minutos hasta 7 minutos a temperaturas en el intervalo comprendido entre 50 y 300°C, de manera preferente comprendido entre 100 y 160°C, de manera especialmente preferente comprendido entre 110 y 130°C. De manera ventajosa se someten a un tratamiento térmico a la poliamida, a los poliésteres, al cloruro de polivinilo, a los poliésteres modificados, a los tejidos mixtos de poliéster, a los tejidos mixtos de poliamida, al poliacrilonitrilos, al policarbonato, a temperaturas en el intervalo comprendido entre 130 y 250°C, a los tejidos de polipropileno por ejemplo entre 80 y 130°C, de manera preferente entre 110 y 130°C. En este caso debe entenderse por temperatura en general la temperatura del medio que circunda al sustrato flexible que debe ser tratado.

Los valores K de los polímeros se denominaron según la publicación de H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, tomo 13, 58 - 64 y 71 - 74 (1932) en solución acuosa de sal común al 3% en peso a 25°C, y a una concentración de un 0,1% en peso.

La viscosidad de las dispersiones se midió respectivamente en un viscosímetro Brookfield con un husillo Nr. 4 a 20 revoluciones por minuto y a una temperatura de 20°C. Cuando no se diga otra cosa, las indicaciones en % significan porcentajes en peso. El tamaño de las partículas se determinó mediante microscopía óptica.

Ejemplos

En los ejemplos se emplearon los siguientes estabilizantes para la obtención de las dispersiones acuosas de conformidad con la invención:

ES 2 307 201 T3

Estabilizante 1

Copolímero constituido por un 50% en moles de acrilamida y por un 50% en moles de metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo, valor K del copolímero: 82,6, contenido en polímero 22,37%.

Estabilizante 2

Copolímero constituido por un 50% en moles de acrilamida y por un 45% en moles de metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo, 5% en moles de ácido acrílico, valor K del copolímero: 45,1, contenido en polímero 20,55%.

Estabilizante 3

Copolímero constituido por un 60% en moles de acrilamida y por un 38% en moles del metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo, 2% en moles de ácido acrílico, valor K del copolímero: 78,0, contenido en polímero 21,46%.

Los iniciadores azoicos que han sido indicados en los ejemplos tienen la siguiente composición:

iniciador azoico VA-044: dihidrocloruro de la 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina)

iniciador azoico V-70: 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo)

iniciador azoico V-65: 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo)

Ejemplo 1

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 600,59 g de agua destilada, 160 g de un copolímero bloque constituido por óxido de etileno (EO) y por óxido de propileno (PO) con un contenido en EO del 40% y con un peso molecular de 1.750 g/mol de bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 6400) y 89,41 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 150 g de ácido acrílico en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,2 g del iniciador azoico V-65 se calentó la mezcla de la reacción hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura. Al cabo de 1 hora se añadieron otros 0,3 g del iniciador azoico V-65 y al cabo de 5 horas se añadieron 0,4 g del iniciador azoico VA-044. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 650 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto).

Una solución acuosa al 2% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 550 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del pH a 7 con trietanolamina.

Ejemplo 2

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 575,55 g de agua destilada, 160 g de un copolímero bloque constituido por óxido de etileno (EO) y por óxido de propileno (PO) con un contenido en EO del 40% y con un peso molecular de 1.750 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 6400) y 89,41 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 175 g de ácido acrílico en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla de la reacción hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 1.550 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto). Las partículas dispersadas tenían un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 10 µm con partículas mayores individuales de hasta 50 µm.

Una solución acuosa al 2% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 600 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a un valor de 7 con trietanolamina.

Ejemplo 3

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 560,59 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por óxido de etileno (EO) y por óxido de propileno (PO) con un contenido en EO del 40% y con un peso molecular de 1.750 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 6400) y 89,41 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones

ES 2 307 201 T3

por minuto) a temperatura ambiente, 175 g de ácido acrílico y 0,875 g de trialilamina en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla de la reacción hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 4.000 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto). El polímero dispersado tenía un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 10 μm con partículas individuales mayores de hasta 40 μm .

Una solución acuosa al 1% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 11.600 mPa.s (husillo 6, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

10 Ejemplo 4

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 560,59 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 89,41 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 175 g de ácido acrílico y 0,875 g de trialilamina en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 6.700 mPas (husillo 5, 20 revoluciones por minuto).

Una solución acuosa al 1% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 11.500 mPa.s (husillo 6, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

25 Ejemplo 5

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 560,59 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 89,41 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 173,55 g de ácido acrílico y 1,75 g de trialilamina en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 16.000 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto). Las partículas polímeras dispersadas tenían un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 10 μm .

Una solución acuosa al 1% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 21.000 mPa.s (husillo 6, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

45 Ejemplo 6

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 515,88 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 134,12 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 173,55 g de ácido acrílico y 1,75 g de trialilamina en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla de la reacción hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Se obtuvo una dispersión tixotrópica blanca, de aspecto lechoso. La dispersión tenía un tamaño de partícula comprendido entre 8 y 20 μm .

Una solución acuosa al 1% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 34.000 mPas (husillo 6, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

60 Ejemplo 7

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 552,38 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 97,32 g del estabilizante 2, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 173,55 g de ácido acrílico y 1,75 g de trialilamina en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó

ES 2 307 201 T3

la polimerización. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 42.000 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto). Las partículas polímeras dispersadas tenían un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 10 μm .

- 5 Una solución acuosa al 1% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 13.000 mPas (husillo 6, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

Ejemplo 8

10

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 560,59 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 89,41 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 173,25 g de ácido acrílico y 1,75 g de N,N'-diviniletilenurea en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 4.950 mPas (husillo 4, 20 revoluciones por minuto). La dispersión tenía un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 10 μm .

20

Una solución acuosa al 1% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 3.000 mPas (husillo 6, 100 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

Ejemplo 9

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 556,5 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 93,2 g del estabilizante 3, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 172,5 g de ácido acrílico y 1,25 g de pentaeritritatriléter (al 70%) en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,3 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla de la reacción hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 13.000 mPas (husillo 5, 20 revoluciones por minuto, 30°C). Las partículas polímeras dispersadas de la dispersión tenían un tamaño de partícula comprendido entre 15 y 35 μm .

40

Una solución acuosa al 0,25% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 12.000 mPas (husillo 7, 10 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

Ejemplo 10

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 556,5 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 93,2 g del estabilizante 3, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 174 g de ácido acrílico y 1,0 g pentaeritritatriléter (al 70%) en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,2 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla de la reacción hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que finalizó la polimerización. Una vez finalizada la polimerización se añadieron 0,4 g del iniciador azoico VA-044 con el fin de llevar a cabo una polimerización final. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 68.000 mPas (husillo 4, 2,5 revoluciones por minuto). La dispersión tenía un tamaño de la partículas comprendido entre 6 y 30 μm .

55

Una solución acuosa al 0,5% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 33.000 mPas (husillo 7, 10 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

Ejemplo 11

Se dispusieron en un reactor de vidrio de 2 litros, que estaba equipado con un agitador de ancla y con un dispositivo para trabajar bajo nitrógeno, 560,39 g de agua destilada, 175 g de un copolímero bloque constituido por EO y por PO con un contenido en EO del 30% y con un peso molecular de 1.100 g/mol del bloque de polipropilenglicol (Pluronic® PE 4300) y 89,41 g del estabilizante 1, llevándose a cabo el paso de una corriente de nitrógeno a través del reactor. A continuación se añadieron, gota a gota, bajo agitación (200 revoluciones por minuto) a temperatura ambiente, 174 g de ácido acrílico y 1,0 g de pentaeritritatriléter (al 70%) en el transcurso de 10 minutos. Tras adición de 0,2 g del iniciador azoico VA-044 se calentó la mezcla de la reacción hasta una temperatura interna de 40°C y se mantuvo a esta

ES 2 307 201 T3

temperatura hasta que finalizó la polimerización. Una vez concluida la polimerización propiamente dicha se añadieron 0,4 g del iniciador azoico VA-044 con el fin de llevar a cabo una polimerización final. Se obtuvo una dispersión blanca, de aspecto lechoso, con una viscosidad de 15.400 mPas (husillo 4, 10 revoluciones por minuto). La dispersión tenía un tamaño de partícula comprendido entre 6 y 30 μm .

5

Una solución acuosa al 0,5% con relación al ácido poliacrílico tenía una viscosidad de 30.000 mPas (husillo 7, 20 revoluciones por minuto) tras ajuste del valor del pH a 7 con trietanolamina.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de polímeros aniónicos, solubles en agua y/o hinchables en agua, que pueden ser obtenidos mediante la polimerización por medio de radicales de monómeros aniónicos, etilénicamente insaturados, en medio acuoso en presencia de, al menos, un estabilizante, **caracterizado** porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de una combinación constituida por, al menos, un polímero soluble en agua de los grupos

(a) polímeros de injerto de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo sobre (i) polietilenglicoles o (ii) polietilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino o polipropilenglicoles, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino

y

(b) copolímeros solubles en agua constituidos por

(b1) monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados,

(b2) monómeros catiónicos monoetilénicamente insaturados y, en caso dado,

(b3) monómeros aniónicos, monoetilénicamente insaturados, siendo la proporción de los monómeros catiónicos incorporados por polimerización mayor que la de los monómeros aniónicos,

que actúa como estabilizante.

2. Dispersión acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como polímeros solubles en agua del grupo (a) se emplean polialquilenglicoles con pesos moleculares M_N comprendidos entre 100 y 100.000 y/o polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino, con pesos moleculares M_N comprendidos entre 100 y 100.000.

3. Dispersiones acuosas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas** porque como polímeros solubles en agua del grupo (a) se emplean copolímeros bloque constituidos por óxido de etileno y por óxido de propileno con un peso molecular M_N comprendido entre 500 y 20.000 g/mol y con un contenido en unidades de óxido de etileno comprendido entre 10 y 80% en moles.

4. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque como polímeros solubles en agua del grupo (b) se emplean copolímeros elegidos entre

(b1) la acrilamida, la metacrilamida, la N-vinilformamida, la N-vinilpirrolidona y/o la N-vinilcaprolactama,

(b2) el acrilato de dialquilaminoalquilo, el metacrilato de dialquilaminoalquilo, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo parcial o totalmente neutralizados, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo cuaternizados, los halogenuros de dialquildialilamonio, el N-vinilimidazol y el N-vinilimidazol cuaternizado y, en caso dado,

(b3) el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido vinilsulfónico, el ácido vinilfosfónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido crotónico, el ácido itacónico así como las sales de los metales alcalinos y de amonio de estos ácidos.

5. Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque como estabilizante contiene una combinación constituida por

(a) al menos un copolímero bloque formado por óxido de etileno y por óxido de propileno

y

(b) al menos un copolímero formado por acrilamida y el metocloruro del acrilato de dimetilaminoetilo, pudiendo contener el copolímero en forma incorporada por polimerización, en caso dado, además hasta un 5% en moles inclusive de ácido acrílico.

6. Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque como monómeros aniónicos se emplean ácidos carboxílicos con 3 hasta 5 átomos de carbono monoetilénicamente insaturados, el ácido vinilsulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido vinilfosfónico y/o las sales de los metales alcalinos o de amonio de estos ácidos.

7. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas** porque la polimerización de los monómeros aniónicos se lleva a cabo, adicionalmente, en presencia de, al menos, otros monómeros del grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, los ésteres del ácido acrílico de alcoholes monovalentes con 1 hasta 20 átomos de carbono, los ésteres de ácido metacrílico, de alcoholes monovalentes con 1 hasta 20 átomos de carbono, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, los (met)acrilatos de dialquilaminoetilo, los (met)acrilatos de dialquilaminopropilo, el cloruro de dialildimetilamonio, el vinilimidazol y el vinilimidazol cuaternizado así como los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo parcial o totalmente neutralizados con ácidos o cuaternizados.

8. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas** porque la polimerización de los monómeros aniónicos se lleva a cabo, adicionalmente, en presencia de, al menos, un reticulante.

9. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas** porque como reticulantes se emplean el pentaeritritatriléter, la N,N'-diviniletilenurea, aliléteres de azúcares, que contengan, al menos, dos grupos alilo, viniléteres que presenten, al menos, dos grupos vinilo o la trialilamina así como las mezclas de estos compuestos.

10. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas** porque pueden obtenerse mediante la polimerización del ácido acrílico en ausencia de otros monómeros.

11. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas** porque pueden obtenerse mediante la polimerización del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico en presencia de pentaeritritatriléter, de N,N'-diviniletilenurea o la trialilamina así como las mezclas de estos compuestos.

12. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros aniónicos, solubles en agua y/o hinchables en agua, mediante la polimerización por medio de radicales de monómeros aniónicos, etilénicamente insaturados, en medio acuoso en presencia de, al menos, un estabilizante, **caracterizado** porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de una combinación constituida por, al menos, un polímero soluble en agua elegido del grupo formado por

(a) polímeros de injerto de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo sobre (i) polietilenglicoles o (ii) polietilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino o polipropilenglicoles, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por uno o por ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino

y

(b) copolímeros solubles en agua constituidos por

(b1) monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados,

(b2) monómeros catiónicos monoetilénicamente insaturados y, en caso dado,

(b3) monómeros aniónicos, monoetilénicamente insaturados, siendo la proporción de los monómeros catiónicos incorporados por polimerización mayor que la de los monómeros aniónicos,

que actúa como estabilizante.

13. Empleo de dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 a 11 como agentes espesantes para sistemas acuosos.

14. Empleo según la reivindicación 13, **caracterizado** porque las dispersiones acuosas se utilizan como agentes espesantes para masas para el estucado del papel, pastas para estampación pigmentadas, pinturas acuosas, agentes para el tratamiento del cuero, formulaciones cosméticas, productos farmacéuticos y productos agroquímicos.