

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 060**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012 E 12708775 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2670783**

54 Título: **Poli(ácidos acrílicos) que contienen fósforo de bajo peso molecular y su uso como agentes dispersantes**

30 Prioridad:

04.02.2011 EP 11153389

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

17.04.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
100 Campus Drive
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DUNGWORTH, HOWARD ROGER;
PETTY, DAVID;
URTEL, BOLETTE y
WIRSCHEM, RUTH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 534 060 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

Poli(ácidos acrílicos) que contienen fósforo de bajo peso molecular y su uso como agentes dispersantes

La invención se refiere a poli(ácidos acrílicos) que contienen fósforo de bajo peso molecular, a soluciones acuosas que contienen los mismos, a procedimientos para su preparación así como a su uso como agentes dispersantes.

5 Los agentes dispersantes, en particular poli(ácidos acrílicos), se emplean ampliamente en procesos técnicos, en los que un sólido se convierte en una dispersión bombeable. Para garantizar una amplia aplicación industrial, estas dispersiones, también denominadas suspensiones, deben presentar tanto una capacidad de bombeo adecuada como una estabilidad en almacenamiento adecuada (poco envejecimiento) con, al mismo tiempo, un alto contenido de sólidos. El último se debe aumentar en la medida de lo posible a causa de los elevados costes energéticos y de transporte. Un ejemplo típico es el uso de suspensiones acuosas de carbonato de calcio en la preparación de papeles gráficos. Mientras que unas propiedades de flujo adecuadas de las suspensiones garantizan esencialmente la capacidad de proceso en la producción de papel o el recubrimiento de papel, supone la finura del sólido dispersado las propiedades ópticas del papel producido a partir de las mismas, tal como por ejemplo la opacidad. Un tamaño de partícula pequeño con un contenido de sólidos igual de la suspensión da como resultado una opacidad superior del papel producido a partir de la misma. El tamaño de partícula no se ve afectado de manera decisiva a este respecto sólo por la entrada de energía mecánica durante la molienda en húmedo del pigmento, sino también por la elección del agente dispersante usado.

Se sabe que los poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular preparados por medio de polimerización por radicales presentan buenas propiedades de dispersión. Para un buen efecto, el peso molecular medio (M_w) de estos polímeros será < 50.000 . Con frecuencia son especialmente eficaces poli(ácidos acrílicos) con $M_w < 10.000$. Para preparar poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular, se añaden reguladores del peso molecular o agentes de transferencia de cadena durante la polimerización por radicales de ácido acrílico. Estos reguladores deben estar adaptados al iniciador de polimerización así como al proceso de polimerización. Iniciadores conocidos son por ejemplo percompuestos inorgánicos y orgánicos, tal como peroxodisulfatos, peróxidos, hidroperóxidos y peréteres, azocompuestos tal como 2,2'-azobisisobutironitrilo y sistemas redox con componentes inorgánicos y orgánicos. Como reguladores se usan con frecuencia compuestos de azufre inorgánicos tal como hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitas, sulfuros orgánicos, sulfóxidos, sulfonas y mercaptocompuestos tal como mercaptoetanol, ácido mercaptoacético así como compuestos de fósforo inorgánicos tal como ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) y sus sales (por ejemplo hipofosfito de sodio).

El documento EP-A 405 818 da a conocer un procedimiento para la preparación de polímeros a partir de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente instaurados y dado el caso monómeros adicionales con persulfato de sodio como iniciador en presencia de hipofosfito como regulador, en el que está presente un agente de neutralización alcalino durante la polimerización en una cantidad que es suficiente para neutralizar al menos el 20 % de los grupos ácido. Los polímeros de bajo peso molecular obtenidos contienen al menos el 80 % del fósforo procedente del hipofosfito. Al menos el 70 % del fósforo se encontrará de nuevo como dialquilfosfinato dentro de la cadena polimérica. Los polímeros así preparados se usan, entre otras cosas, como aditivos de detergentes, agentes dispersantes para suspensiones de arcilla o inhibidores de incrustaciones para el tratamiento de aguas.

En los ejemplos de realización se polimeriza ácido acrílico en modo de proceder de alimentación en presencia de hipofosfito como regulador y persulfato de sodio como iniciador en agua, añadiéndose durante la polimerización hidróxido de sodio como alimentación continua adicional. Se obtiene un poli(ácido acrílico) acuoso con un peso molecular promedio en peso M_w de 2700 g/mol, que contiene el 72 % del fósforo contenido en el fosfito de sodio como dialquilfosfinato, el 18 % como monoalquilfosfinato y el 10 % en forma de sales inorgánicas. En un ejemplo comparativo se prescinde de la alimentación de hidróxido de sodio y sólo se neutraliza con hidróxido de sodio tras finalizar la polimerización. A este respecto se obtiene un poli(ácido acrílico) acuoso con un peso molecular promedio en peso M_w de 4320 g/mol, que contiene sólo el 45 % del fósforo contenido en el fosfito de sodio como dialquilfosfinato, el 25 % como monoalquilfosfinato y el 30 % en forma de sales inorgánicas.

El documento EP-A 510 831 da a conocer un procedimiento para la preparación de polímeros a partir de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y dado el caso monómeros adicionales, que no contienen ningún grupo carboxilo, en presencia de ácido hipofosforoso como agentes de transferencia de cadena. Al menos el 40 % del fósforo incorporado en el polímero se encuentra como monoalquilfosfinato y monoalquilfosfonato en el extremo de la cadena polimérica. Los copolímeros se usan, entre otras cosas, como agente dispersante, inhibidores de la incrustación y aditivos de detergentes.

El documento EP-A 618 240 da a conocer un procedimiento para la polimerización de monómeros en agua en presencia de un iniciador soluble en agua y ácido hipofosforoso y una de sus sales. El procedimiento se lleva a cabo de modo que al final de la polimerización, el contenido de polímero asciende al menos al 50 % en peso. Mediante este modo de proceder se logra aumentar la cantidad de fósforo incorporado en el polímero, procedente del hipofosfito. Éste se encuentra en forma de dialquilfosfinato, monoalquilfosfinato así como monoalquilfosfonato en el polímero. No se hace ninguna declaración sobre la distribución del fósforo. Los copolímeros se usan, entre otras cosas, como agente dispersante, inhibidores de la incrustación y aditivos de detergentes.

El documento EP-A 1 074 293 da a conocer poli(ácido acrílico) terminado con fosfonato con un peso molecular M_w de 2000 a 5800 g/mol como agente dispersante para la preparación de suspensiones acuosas de carbonato de calcio, caolín, arcilla, talco y óxidos de metal con un contenido de sólidos de al menos el 60 % en peso.

5 Es objetivo de la invención proporcionar poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular con un efecto de dispersión mejorado.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico mediante polimerización de ácido acrílico en modo de proceder de alimentación con un iniciador de radicales en presencia de hipofosfito en agua como disolvente, en el que

10 (i) se disponen previamente agua y dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados,
 (ii) se añaden de manera continua ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados, solución acuosa de iniciador de radicales y solución acuosa de hipofosfito,
 (iii) tras finalizar la alimentación de ácido acrílico a la solución acuosa se añade una base,

15 en el que el contenido de comonómero no supera el 30 % en peso, con respecto al contenido de monómero total, caracterizado porque

la solución acuosa de hipofosfito se añade durante un tiempo de alimentación total constituido por tres intervalos de tiempo de alimentación sucesivos Δt_I , Δt_{II} y Δt_{III} , en el que la velocidad de alimentación media en el segundo intervalo de tiempo de alimentación Δt_{II} es mayor que las velocidades de alimentación medias en el primer y en el tercer intervalo de tiempo de alimentación Δt_I , Δt_{III} .

20 Preferentemente el primer intervalo de tiempo de alimentación Δt_I asciende a del 30 al 70 % del tiempo de alimentación total.

Además preferentemente, el segundo intervalo de tiempo de alimentación Δt_{II} asciende a del 5 al 25 %, en particular del 5 al 15 % del tiempo de alimentación total.

25 Además preferentemente el tercer intervalo de tiempo de alimentación comprende dos intervalos de tiempo de alimentación parciales Δt_{IIIa} y Δt_{IIIb} , en el que durante el primer intervalo de tiempo de alimentación parcial Δt_{IIIa} la velocidad de alimentación media es más grande o igual de grande y durante el segundo intervalo de tiempo de alimentación parcial Δt_{IIIb} la velocidad de alimentación media es menor que la velocidad de alimentación media durante el primer intervalo de tiempo de alimentación Δt_I .

La velocidad de alimentación es la cantidad de sustancia por unidad de tiempo $\Delta n / \Delta t$.

30 En general, el tiempo de alimentación total asciende a de 80 a 500 min, preferentemente de 100 a 400 min.

Los comonómeros pueden disponerse previamente en la preparación de reacción, disponerse previamente en parte y añadirse en parte como alimentación o por último añadirse como alimentación. Si se añaden parcialmente o en conjunto como alimentación, entonces se añaden en general al mismo tiempo con el ácido acrílico.

35 En general se dispone previamente agua y se calienta hasta la temperatura de reacción de al menos 75 °C, preferentemente de 95 a 105 °C.

Adicionalmente puede disponerse previamente de manera conjunta una solución acuosa de ácido fosforoso como inhibidor de la corrosión.

40 A continuación se inician las alimentaciones continuas de ácido acrílico, dado el caso de comonómero etilénicamente insaturado, iniciador y regulador. Ácido acrílico se añade en forma ácida, no neutralizada. En general las alimentaciones se inician al mismo tiempo. Tanto peroxodisulfato como iniciador como también hipofosfito como regulador se usan en forma de sus soluciones acuosas. Hipofosfito puede usarse en forma de ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) o en forma de sales del ácido hipofosforoso. De manera especialmente preferente se usa hipofosfito como ácido hipofosforoso o como sal de sodio.

45 En general se añade ácido acrílico con velocidad de alimentación constante. Si se usan conjuntamente comonómeros y se añaden al menos en parte como alimentaciones, entonces la velocidad de alimentación de las alimentaciones de comonómero es en general así mismo constante. La velocidad de alimentación de la solución de iniciador de radicales es en general así mismo constante.

50 Un iniciador de radicales preferido es peroxodisulfato. Peroxodisulfato se usa en general en forma de la sal de sodio o de amonio. El contenido de una solución acuosa de peroxodisulfato usada preferentemente asciende a del 5 al 10 % en peso. El contenido de hipofosfito de la solución acuosa de hipofosfito asciende preferentemente a del 35 al 70 % en peso.

Preferentemente se usa peroxodisulfato en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 0,8 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros (ácido acrílico y dado el caso comonómeros).

Preferentemente se usa hipofosfito en cantidades del 4 al 8 % en peso, preferentemente del 5 al 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros.

- 5 La duración de alimentación de iniciador puede ser hasta un 50 % más larga que la duración de la alimentación de ácido acrílico. Preferentemente la duración de la alimentación de iniciador es alrededor de aproximadamente del 3 al 20 % más larga que la duración de la alimentación de ácido acrílico. La duración total de la alimentación de regulador es preferentemente igual a la duración de la alimentación de ácido acrílico. En general, la duración total de la alimentación de regulador es igual de larga o hasta un 20 % más corta o más larga que la duración de la alimentación de ácido acrílico.

La duración de la alimentación de monómero o, en el caso del uso de un comonómero, de la alimentación de monómero, asciende por ejemplo a de 2 a 5 h. Por ejemplo, con un inicio simultáneo de todas las alimentaciones la alimentación de regulador termina de 10 a 30 min antes del final de la alimentación de monómero, y la alimentación de iniciador termina de 10 a 30 min después del final de la alimentación de monómero.

- 15 En general, tras finalizar la alimentación de ácido acrílico se añade a la solución acuosa una base. De esta manera se neutraliza el polímero de ácido acrílico formado al menos en parte. Parcialmente neutralizado significa que sólo una parte de los grupos carboxilo que contienen polímero de ácido acrílico se encuentran en la forma de sal. En general se añade tanta base que el valor de pH se encuentra a continuación en el intervalo de 3 a 8,5, preferentemente de 4 a 8,5, en particular de 4,0 a 5,5 (parcialmente neutralizado) o de 6,5 a 8,5 (totalmente neutralizado). Como base se usa preferentemente hidróxido de sodio. Además, pueden usarse también amoníaco o aminas, por ejemplo trietanolamina. El grado de neutralización alcanzado a este respecto de los poli(ácidos acrílicos) obtenidos se encuentra entre el 15 y el 100 %, preferentemente entre el 30 y el 100 %. La neutralización tiene lugar en general a lo largo de un periodo de tiempo más largo de por ejemplo de ½ a 3 horas, para poder evacuar el calor de neutralización.

- 25 En general la polimerización se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte. A este respecto se obtienen polímeros de ácido acrílico, cuyo fósforo unido de manera terminal se encuentra esencialmente (en general en al menos el 90 %) en forma de grupos fosfinato.

- 30 En una variante adicional, tras finalizar la polimerización se lleva a cabo una etapa de oxidación. Mediante la etapa de oxidación se convierten grupos fosfinato terminales en grupos fosfonato terminales. La oxidación tiene lugar en general mediante tratamiento del polímero de ácido acrílico con un agente de oxidación, preferentemente con solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

Se obtienen soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico con un contenido de sólidos de en general al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 70 % en peso, en particular del 40 al 55 % en peso de polímero.

- 35 Los polímeros de ácido acrílico que pueden obtenerse de acuerdo con la invención presentan un contenido total de fósforo de fósforo unido de manera orgánica y dado el caso de manera inorgánica, en los que

- (a) una primera parte del fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena polimérica,
 (b) una segunda parte del fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena polimérica,
 40 (c) dado el caso una tercera parte del fósforo se encuentra en forma de sales de fósforo inorgánicas disueltas,

y en general al menos el 76 % del contenido total de fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena polimérica.

- 45 Preferentemente, al menos el 78 %, de manera especialmente preferente al menos el 80 % del contenido total de fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena polimérica. Mediante el modo de proceder de alimentación de acuerdo con la invención se obtiene un contenido especialmente alto de fósforo unido en la cadena polimérica.

- 50 En general, como máximo el 15 %, preferentemente como máximo el 12 % del fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena polimérica. De manera especialmente preferente del 4 al 12 % y en particular del 7 al 12 % del fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena polimérica.

Hasta el 15 % del fósforo contenido en la solución acuosa de los polímeros de ácido acrílico puede encontrarse en forma de fósforo inorgánico, en particular en forma de hipofosfito y fosfito. Preferentemente del 2 al 12 %, de manera especialmente preferente del 4 al 11 % del fósforo total se encuentra en forma de fósforo unido de manera inorgánica.

La relación de fósforo unido en la cadena polimérica con respecto a fósforo unido en el extremo de cadena asciende al menos a 4 : 1. Preferentemente esta relación asciende a al menos de 5 : 1 a 10 : 1, en particular de 6 : 1 a 9 : 1.

5 En general, el peso molecular promedio en peso del polímero de ácido acrílico asciende a de 1000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 3500 a 12.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 3500 a 8000, en particular de 3500 a 6500 g/mol y especialmente de 4000 a 6500 g/mol. El peso molecular puede ajustarse dentro de estos intervalos mediante la cantidad usada de regulador.

Los porcentajes de polímeros con un peso molecular de < 1000 g/mol asciende en general a $\leq 10\%$ en peso, preferentemente < 5 % en peso, con respecto a todo el polímero.

10 Los pesos moleculares se determinaron por medio de CPG en soluciones acuosas tamponadas a pH 7 de los polímeros con el uso de red de copolímero de metacrilato de hidroxietilo (HEMA) como fase estacionaria y de patrón de poli(acrilato de sodio).

En general, el índice de polidispersidad del polímero de ácido acrílico M_w / M_n , asciende a $\leq 2,5$, preferentemente de 1,5 a 2,5, por ejemplo 2.

15 Los valores K, determinados de acuerdo con el procedimiento de Fikentscher en una solución al 1 % en peso en agua desionizada, ascienden en general a de 10 a 50, preferentemente de 15 a 35 y de manera especialmente preferente de 20 a 30.

20 El polímero de ácido acrílico puede contener incorporados por polimerización conjuntamente hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 10 % en peso, con respecto a todos los monómeros etilénicamente insaturados, comonómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos de comonómeros etilénicamente insaturados adecuados son ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico y AMPS así como sus sales. También pueden estar contenidas mezclas de estos comonómeros.

En particular se prefieren homopolímeros de ácido acrílico sin porcentaje de comonómero.

25 Las soluciones acuosas obtenidas de los polímeros de ácido acrílico pueden usarse directamente como agente dispersante.

La invención se refiere también al uso de las soluciones acuosas de los polímeros de ácido acrílico o de los polímeros de ácido acrílico incluso como agente auxiliar de dispersión para materiales de relleno y pigmentos inorgánicos, tal como por ejemplo CaCO_3 , caolín, talco, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 y MgO .

30 Las suspensiones obtenidas a partir de ello se usan como pigmentos blancos para papeles gráficos y pinturas de extensión, como desfloculantes para la preparación materiales cerámicos o también como materiales de relleno para materiales termoplásticos. Los polímeros de ácido acrílico pueden usarse también para otros fines, por ejemplo en agentes de lavado, limpiadores de vajilla, limpiadores técnicos, para el tratamiento de aguas o como productos químicos del campo petrolífero. Si se desea, pueden convertirse en forma de polvo, antes de la aplicación mediante distintos procedimientos de secado, por ejemplo secado por pulverización, secado de tambor o secado de paletas.

35 Una dispersión especialmente preferida (suspensión), para la que se usan los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la invención, es carbonato de calcio molido. La molienda se lleva a cabo de manera continua o discontinua en suspensión acuosa. El contenido de carbonato de calcio se encuentra en esta suspensión, por regla general, en $\geq 50\%$ en peso, preferentemente en $\geq 60\%$ en peso y de manera especialmente preferente en $\geq 70\%$ en peso. Habitualmente se usan, en cada caso con respecto al carbonato de calcio contenido en la suspensión, del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,3 al 1,5 % en peso, del poli(ácido acrílico) usado de acuerdo con la invención. Preferentemente, en estas suspensiones de carbonato de calcio después de la molienda, el 95 % de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior a $2\ \mu\text{m}$ y el 75 % de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a $1\ \mu\text{m}$. Las suspensiones de carbonato de calcio obtenidas presentan excelentes propiedades reológicas y son bombeables también después de un almacenamiento de varios días, tal como puede verse en las evoluciones de viscosidad en la Tabla 2.

45

La invención se explica en detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

50 Todos los pesos moleculares se determinaron por medio de CPG. Las condiciones usadas para CPG son tal como sigue: 2 columnas (Suprema Linear M) y una columna previa (Suprema Vorsäule), todas de la marca Suprema-Gel (HEMA) de la empresa Polymer Standard Services (Mainz, Alemania), se hicieron funcionar a $35\ ^\circ\text{C}$ con una velocidad de flujo de 0,8 ml/min. Como eluyente se usó la solución acuosa tamponada con TRIS a pH 7, que se había mezclado con NaCl 0,15 M y NaN_3 0,01 M. La calibración tuvo lugar con un patrón de Na-PAA, cuya curva de distribución del peso molecular integral se había determinado mediante acoplamiento de dispersión de luz láser SEC, según el procedimiento de calibración de M.J.R. Cantow entre otros (J. Polym. Sci., A-1, 5(1967) 1391-1394),

no obstante sin la corrección de concentración propuesta en el mismo. Todas las muestras se ajustaron a pH 7 con un hidróxido de sodio al 50 % en peso. Una parte de la solución se diluyó con agua desionizada hasta un contenido de sólidos de 1,5 mg/ml y se agitó durante 12 horas. A continuación se filtraron las muestras, y se inyectaron 100 µl mediante un aparato Sartorius Minisart RC 25 (0,2 µm)).

5 Ejemplo 1

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 11,0 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 15 % en peso y 47,46 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 1.000 g de una solución acuosa al 80 % en peso de un ácido acrílico destilado, 86,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de amonio al 15 % en peso y una primera cantidad de 130,14 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 2 horas, peroxodisulfato de amonio en el plazo de 2,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de una hora. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de solución de hipofosfito de sodio se añadió después una segunda cantidad de la solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por etapas. En primer lugar 42,66 g en el plazo de 10 minutos (4,26 g/minuto), después 18,6 g en el plazo de 5 minutos (3,74 g/minuto), después 16 g en el plazo de 5 minutos (3,20 g/minuto), después 40 g en el plazo de 15 minutos (2,66 g/minuto), después 16 g en el plazo de 10 minutos (1,60 g/minuto), después 10,6 g en el plazo de 10 minutos (1,06 g/minuto) y 2,66 g en el plazo de 5 minutos (0,52 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de amonio se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % a una temperatura interior de 100 °C, mediante lo cual el poli(ácido acrílico) obtenido se neutralizó parcialmente. Después se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 2

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 11,0 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 15 % en peso y 47,46 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 1.000 g de una solución acuosa al 80 % de un ácido acrílico destilado, 86,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 15 % en peso y una primera cantidad de 130,14 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 2 horas, peroxodisulfato de sodio en el plazo de 2,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 1 hora. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de solución de hipofosfito de sodio se añadió después una segunda cantidad de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por etapas. En primer lugar 42,66 g en el plazo de 10 minutos (4,26 g/minuto), después 18,6 g en el plazo de 5 minutos (3,74 g/minuto), después 16 g en el plazo de 5 minutos (3,20 g/minuto), después 40 g en el plazo de 15 minutos (2,66 g/minuto), después 16 g en el plazo de 10 minutos (1,60 g/minuto), después 10,6 g en el plazo de 10 minutos (1,06 g/minuto) y 2,66 g en el plazo de 5 minutos (0,52 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso a una temperatura interior de 100 °C, mediante lo cual el poli(ácido acrílico) se neutralizó parcialmente. Después se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 3

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 11,0 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 15 % en peso y 47,46 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 1.000 g de una solución acuosa al 80 % en peso de un ácido acrílico destilado, 86,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de amonio al 15 % en peso y una primera cantidad de 130,14 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 5 horas, peroxodisulfato de amonio en el plazo de 5,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 2,5 horas. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de hipofosfito de sodio se añadió después una segunda cantidad de la solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por etapas. Primero 42,66 g en el plazo de 25 minutos (1,71 g/minuto), después 18,6 g en el plazo de 12,5 minutos (1,49 g/minuto), después 16 g en el plazo de 12,5 minutos (1,28 g/minuto), después 40 g en el plazo de 37,5 minutos (1,07 g/minuto), después 16 g en el plazo de 25 minutos (0,64 g/minuto), después 10,6 g en el plazo de 25 minutos (0,42 g/minuto) y por último 2,66 g en el plazo de 12,5 minutos (0,21 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de amonio se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso a una temperatura interior de 100 °C, mediante lo cual el poli(ácido acrílico) formado se neutralizó parcialmente. Después se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

60 Ejemplo 4

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 11,0 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 15 % en peso y 47,46 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 1.000 g de una solución acuosa al 80 % de un ácido acrílico destilado, 86,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 15 % en peso y una primera cantidad de 130,14 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 5 horas, peroxodisulfato de sodio en el plazo de 5,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 2,5 horas. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de solución de hipofosfito de sodio se añadió una segunda cantidad de la solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % por etapas. En primer lugar 42,66 g en el plazo de 25 minutos (1,71 g/minuto), después 18,6 g en el plazo de 12,5 minutos (1,49 g/minuto), después 16 g en el plazo de 12,5 minutos (1,28 g/minuto), después 40 g en el plazo de 37,5 minutos (1,07 g/minuto), después 16 g en el plazo de 25 minutos (0,64 g/minuto), después 10,6 g en el plazo de 25 minutos (0,42 g/minuto) y 2,66 g en el plazo de 12,5 minutos (0,21 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de amonio se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso a una temperatura interior de 100 °C, mediante lo cual el poli(ácido acrílico) formado se neutralizó parcialmente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 11,0 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 15 % en peso y 47,46 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 1.000 g de una solución acuosa al 80 % de un ácido acrílico destilado, 86,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de amonio al 15 % en peso y 276,8 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 2 horas, peroxodisulfato de amonio en el plazo de 2,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 2 hora. Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de amonio se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso a una temperatura interior de 100 °C y el poli(ácido acrílico) formado se neutralizó parcialmente de esta manera. Después se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 6

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 23,6 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 7 % en peso y 20,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 930,0 g de una solución acuosa al 86 % en peso de ácido acrílico destilado, 184,3 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso y una primera cantidad de 55,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 5 horas, peroxodisulfato de sodio en el plazo de 5,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 2,5 hora. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de solución de hipofosfito de sodio se añadió después una segunda cantidad solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso por etapas. En primer lugar 18,0 g en el plazo de 25 minutos (0,72 g/minuto), después 8,0 g en el plazo de 14 minutos (0,57 g/minuto), después 6,0 g en el plazo de 12 minutos (0,50 g/minuto), después 17 g en el plazo de 37 minutos (0,46 g/minuto), después 7 g en el plazo de 25 minutos (0,28 g/minuto), después 4,0 g en el plazo de 25 minutos (0,16 g/minuto) y 1,0 g en el plazo de 12 minutos (0,08 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. A continuación se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso, mediante lo cual se ajustó un grado de neutralización del 35 %. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 7

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 23,6 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 7 % en peso y 8,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 930,0 g de una solución acuosa al 86 % en peso de ácido acrílico destilado, 184,3 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso y una primera cantidad de 22,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 5 horas, peroxodisulfato de sodio en el plazo de 5,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 2,5 hora. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de solución de hipofosfito de sodio se añadió después una segunda cantidad solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso por etapas. En primer lugar 7,0 g en el plazo de 25 minutos (0,28 g/minuto), después 3,0 g en el plazo de 14 minutos (0,21 g/minuto), después 2,0 g en el plazo de 12 minutos (0,17 g/minuto), después 6 g en el plazo de 37 minutos (0,16 g/minuto), después 3 g en el plazo de 25 minutos (0,12 g/minuto), después 2,0 g en el plazo de 25

minutos (0,08 g/minuto) y 1,0 g en el plazo de 12 minutos (0,08 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. A continuación se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso, mediante lo cual se ajustó un grado de neutralización del 35 %. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 8

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 23,6 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 7 % en peso y 12,1 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 930,0 g de una solución acuosa al 86 % en peso de ácido acrílico destilado, 184,3 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso y una primera cantidad de 33,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 5 horas, peroxodisulfato de sodio en el plazo de 5,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 2,5 hora. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de solución de hipofosfito de sodio se añadió después una segunda cantidad solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso por etapas. En primer lugar 11,0 g en el plazo de 25 minutos (0,44 g/minuto), después 5,0 g en el plazo de 14 minutos (0,36 g/minuto), después 4,0 g en el plazo de 12 minutos (0,33 g/minuto), después 10 g en el plazo de 37 minutos (0,27 g/minuto), después 4,0 g en el plazo de 25 minutos (0,16 g/minuto), después 3,0 g en el plazo de 25 minutos (0,12 g/minuto) y 1,0 g en el plazo de 12 minutos (0,08 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. A continuación se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso, mediante lo cual se ajustó un grado de neutralización del 35 %. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 9

En un reactor se dispusieron previamente 502,0 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 100 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 11,0 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 15 % en peso y 47,5 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 1000 g de una solución acuosa al 80 % de ácido acrílico destilado, 86,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 15 % en peso y una primera cantidad de 130,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 2 horas, peroxodisulfato de sodio en el plazo de 2,25 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 1 hora. Tras finalizar la alimentación de la primera cantidad de solución de hipofosfito de sodio se añadió después una segunda cantidad de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 15 % en peso por etapas. En primer lugar 43,0 g en el plazo de 25 minutos (1,72 g/minuto), después 19,0 g en el plazo de 13 minutos (1,46 g/minuto), después 16,0 g en el plazo de 13 minutos (1,23 g/minuto), después 40 g en el plazo de 37 minutos (1,08 g/minuto), después 16,0 g en el plazo de 25 minutos (0,64 g/minuto), después 11,0 g en el plazo de 25 minutos (0,44 g/minuto) y 2,0 g en el plazo de 5 minutos (0,4 g/minuto). Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. A continuación se añadieron 310,86 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso, mediante lo cual se ajustó un grado de neutralización del 35 %. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Ejemplo 10 (Ejemplo comparativo)

En un reactor se dispusieron previamente 540,0 g de agua desionizada junto con 9,0 g de un sulfato de hierro (ii) heptahidratado al 0,15 %. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 90 °C de temperatura interior. A esta temperatura se añadieron al mismo tiempo 77,2 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 35 % en peso en el plazo de 1 minuto. A continuación se dosificaron 900 g de un ácido acrílico destilado, 59,2 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 15,2 % en peso y 77,2 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 20,6 % en peso por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el plazo de 2 horas, peroxodisulfato de sodio en el plazo de 2 horas e hipofosfito de sodio en el plazo de 1,6 horas. Tras finalizar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se agitó la solución polimérica a continuación durante 30 minutos a 90 °C, y después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido restante de ácido acrílico y se valoró visualmente la solución.

Los datos analíticos de los polímeros de ácido acrílico preparados se resumen en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Contenido de sólidos [%] ^a	Valor K ^b	pH (tq)	Mw ^c	PDI ^c	Porcentaje de oligómero <1000 g/mol	% de P interior ^d	% de P exterior ^d	% P de inorg. ^d
1	42,5	24,8	4,3	5080	2,1	4,7	79,6	11,3	9,2
2	41,5	24,9	4,3	4990	2,1	4,9	81,6	6,9	10,5
3	42,1	24,1	4,3	4820	2,0	5,2	85,8	6,4	7,8
4	43,6	23,2	4,5	4960	2,1	5,4	86,7	5,6	7,7
5	41,6	26,0	4,3	5490	2,1	4,4	65,1	13,0	20,5
6	46,4	16,6	4,2	3040	1,6	6,4	86,3	8,1	5,6
7	45,8	30,3	4,2	8020	2,4	2,5	80,8	11,7	7,5
8	46,1	24,0	4,3	4990	1,9	3,4	83,9	10,2	5,9
9	43,5	23,7	4,3	5080	2,0	3,8	86,7	5,6	7,7
10	58,6	23,5	1,8	4610	1,8	3,7	75,9	18,8	5,3

a) Norma ISO 3251, (0.25 g, 150 °C, 2h)
b) determinado mediante el procedimiento de Fikentscher con una solución al 1 % en agua desionizada
c) determinado mediante cromatografía de permeación en gel
d) determinado con ³¹P{¹H} y RMN de ³¹P

Ensayos de aplicación

Uso de los polímeros de ácido acrílico como agente dispersante

- 5 Las soluciones de poli(ácido acrílico) se sometieron a ensayo con respecto a su idoneidad como agente dispersante para la preparación de suspensiones. Para ello se llevó a cabo en cada caso una molienda de carbonato de calcio con un Dispermat. Para ello se mezclaron en cada caso 300 g de carbonato de calcio (Hidrocarb OG de Omya) y 600 g de perlas de cerámica y se dispusieron en un recipiente de doble pared de 500 ml, que estaba cargado con agua corriente. A continuación se añadieron 100 g de solución acuosa al 3 % en peso del poli(ácido acrílico) que va a someterse a ensayo, que se ajustó a pH 5,0. La molienda tuvo lugar por medio de un aparato de molienda del tipo
- 10 Dispermat AE-C (fabricante VMA-Getzmann) con un agitador de paletas cruzadas a una velocidad de giro de 1200 rpm. Tan pronto como el 70 % del pigmento presentaba un tamaño de partícula (TGV) inferior a 1 µm, se finalizó la molienda (aproximadamente 70 min, aparato de medición de partículas LS 13320, empresa Beckman Coulter). Después de la molienda se filtró la suspensión para la separación de las perlas de cerámica a través de un filtro de
- 15 780 µm con ayuda de un filtro de vacío de porcelana y se ajustó el contenido de sólidos de la suspensión al 77 %. La viscosidad de la suspensión se determinó inmediatamente, tras 24 h y tras 168 h con ayuda de un viscosímetro Brookfield DV II (con husillo N° 3).

Los resultados de los ensayos de dispersión se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Distribución del tamaño de partícula		Viscosidad dinámica [mPas] a 100 rpm				Suspensión de FG [%]
	<2 µm	<1 µm	Tras 1 h	Tras 24 h	Tras 96 h	Tras 168 h	
1	99,1	74,0	527	930	1750	2450	77,0
2	98,9	72,9	620	1870	2220	3341	77,0
3	97,6	72,6	687	1710	2747	3419	77,0
4	97,2	71,1	619	1620	2357	3289	77,0
5	98,9	72,5	820	2540	3960	5270	77,0
6	99,5	74,0	2034	4055	>6000	>6000	77,0
7	99,0	74,0	835	1902	3209	4050	77,0
8	99,1	74,6	524	949	1974	2567	77,0
9	98,9	75,0	628	1448	2280	2890	77,0
10	98,9	72,4	1284	3011	4380	5645	77,0

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico mediante polimerización de ácido acrílico en modo de proceder de alimentación con un iniciador de radicales en presencia de hipofosfito en agua como disolvente, en el que
- 5 (i) se disponen previamente agua y dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados,
(ii) se añaden de manera continua ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados, solución acuosa de iniciador de radicales y solución acuosa de hipofosfito,
(iii) tras finalizar la alimentación de ácido acrílico a la solución acuosa se añade una base,
- 10 en el que el contenido de comonómero no supera el 30 % en peso, con respecto al contenido de monómero total, **caracterizado porque** la solución acuosa de hipofosfito se añade durante un tiempo de alimentación total constituido por tres intervalos de tiempo de alimentación sucesivos Δt_I , Δt_{II} y Δt_{III} , siendo la velocidad de alimentación media en el segundo intervalo de tiempo de alimentación Δt_{II} mayor que las velocidades de alimentación medias en el primer y en el tercer
- 15 intervalos de tiempo de alimentación Δt_I , Δt_{III} .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el primer intervalo de tiempo de alimentación Δt_I asciende a del 30 al 70 % del tiempo de alimentación total.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el segundo intervalo de tiempo de alimentación asciende a del 5 al 25 % del tiempo de alimentación total.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el tercer intervalo de tiempo de alimentación comprende dos intervalos de tiempo de alimentación parciales Δt_{IIIa} y Δt_{IIIb} , siendo durante el primer intervalo de tiempo de alimentación parcial Δt_{IIIa} la velocidad de alimentación media mayor o igual y durante el segundo intervalo de tiempo de alimentación parcial Δt_{IIIb} la velocidad de alimentación media es menor que la velocidad de alimentación media durante el primer intervalo de tiempo de alimentación.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el tiempo de alimentación total asciende a de 80 a 500 min.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** hasta el 30 % en peso de comonómeros, seleccionados del grupo que consiste en ácido metacrílico, (anhídrido) de ácido maleico, ácido vinylsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico se incorporan por polimerización
- 30 conjunta.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte.
8. Soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico, que pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 9. Solución acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, con un contenido total de fósforo de fósforo unido de manera orgánica y dado el caso de manera inorgánica, en la que
- (a) una primera parte del fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena polimérica,
(b) una segunda parte del fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena polimérica,
- 40 (c) dado el caso una tercera parte del fósforo se encuentra en forma de sales de fósforo inorgánicas disueltas,
- caracterizada porque** al menos el 76 % del contenido total de fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena polimérica de los polímeros de ácido acrílico.
10. Solución acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada porque** como máximo el 15 % del fósforo se encuentra en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena polimérica.
- 45 11. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizada porque** el peso molecular promedio en peso de los polímeros de ácido acrílico asciende a de 3500 a 12.000 g/mol.
12. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizada porque** el índice de polidispersidad de los polímeros de ácido acrílico es $M_w / M_n \leq 2,5$.
- 50 13. Los polímeros de ácido acrílico que pueden obtenerse a partir de las soluciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Uso de las soluciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12 y de los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la reivindicación 13 como agente dispersante en dispersiones acuosas de sólidos.

15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 en dispersiones acuosas de CaCO_3 , caolín, talco, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 o MgO .