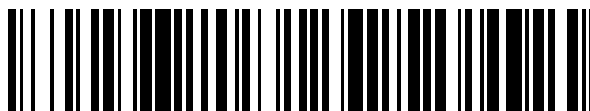


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 304**

51 Int. Cl.:

C08F 216/02 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2012 E 12733164 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2734556**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copolímeros de ácido maleico-isoprenol**

30 Prioridad:

22.07.2011 EP 11175022

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

21.04.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DETERING, JÜRGEN;
GÄDT, TORBEN;
NIED, STEPHAN y
KEMPTER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 567 304 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

Procedimiento para la preparación de copolímeros de ácido maleico-isoprenol

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de ácido maleico-isoprenol, a los propios copolímeros así como a su uso.

5 La solubilidad de la mayoría de las sustancias en agua está limitada. En particular en el tratamiento de agua industrial es un objetivo esencial el impedimento de las deposiciones minerales en sistemas acuíferos. Las sustancias y sales inorgánicas tales como carbonato de calcio y magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio y bario y fosfato de calcio tienen en agua una baja solubilidad. Si se produce una concentración de estas sustancias constituyentes disueltas en sistemas acuosos (espesamiento), entonces se supera el producto de solubilidad con la
10 consecuencia de que estas sustancias precipitan y originan deposiciones. La solubilidad de las sustancias depende adicionalmente de la temperatura y del valor de pH. En particular, muchas sustancias como carbonato de calcio, sulfato de calcio o hidróxido de magnesio presentan una solubilidad inversa, es decir su solubilidad disminuye con la temperatura creciente. Esto conduce a que las altas temperaturas de procedimiento sean con frecuencia el origen de precipitaciones indeseadas y formaciones de depósito en sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de caldera, sobre superficies de transmisión de calor o en tuberías.

15 Las precipitaciones y las deposiciones de sustancias y sales inorgánicas en sistemas acuíferos pueden eliminarse de nuevo sólo con gran esfuerzo. Cualquier limpieza mecánica y química es cara y requiere tiempo y conduce inevitablemente a pérdidas de producción.

20 No sólo en sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de caldera se intenta evitar la formación de depósitos de carbonato de calcio, de sulfato de calcio, de hidróxido de magnesio y otras sales. También en la desalinización de agua marina mediante destilación y mediante procedimientos de membrana tales como osmosis inversa o electrodiálisis se pone empeño en no dejar que se produzcan estos depósitos sólidos. En particular en plantas desalinizadoras de agua marina térmicas desempeñan un importante papel los dos efectos, concretamente por un lado la concentración mediante evaporación del agua y por otro lado las altas temperaturas de
25 procedimiento.

La productividad de plantas desalinizadoras está limitada, a este respecto, por la alta temperatura de procedimiento. Es deseable hacer funcionar las plantas desalinizadoras de agua marina a ser posible a alta temperatura de evaporación para conseguir a ser posible una alta eficacia del procedimiento y minimizar la energía necesaria para la producción de agua nueva. Para la caracterización de la eficacia del procedimiento se usa el parámetro kWh/m³
30 de agua. Este parámetro puede minimizarse mediante a ser posible altas temperaturas de procedimiento para los procedimientos de evaporación rápida de múltiples etapas y de evaporación de múltiples efectos. La temperatura de procedimiento máxima en estos procedimientos se limita sobre todo por la formación de depósito cada vez más creciente con la temperatura creciente. Se sabe que en particular la deposición de sales básicas de magnesio, tales como hidróxido de magnesio (brucita) e hidróxido-carbonato de magnesio (hidromagnesita), así como carbonato de calcio y sulfato de calcio en plantas desalinizadoras térmicas desempeña un papel crítico.

35 Se sabe que los poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular preparados por medio de polimerización por radicales y sus sales, debido a sus propiedades de dispersión y de inhibición del crecimiento cristalino, se usan como agentes de impedimento de depósito en el tratamiento de agua industrial y en la desalinización de agua marina. Para una buena acción, el peso molecular promedio (M_w) de estos polímeros debía ser < 50.000 g/mol. Con frecuencia se describen como especialmente eficaces los poli(ácidos acrílicos) con $M_w < 10.000$ g/mol. Un inconveniente de estos polímeros es su susceptibilidad al endurecimiento creciente con temperatura creciente, es decir aumenta el riesgo de que los polímeros precipiten como poli(acrilatos de Ca) o poli(acrilatos de Mg). Además, los poli(ácidos acrílicos) tienen sólo una acción inhibitoria muy baja frente a deposiciones de brucita o hidromagnesita.

Como alternativa a poli(acrilatos) se tienen en consideración los polimaleatos.

45 El documento EP-A 337 694 se refiere a la preparación del polímeros de ácido maleico con un peso molecular promediado en número M_n de 300 - 5000 y una polidispersidad de $< 2,5$ a partir del 50 % al 99,9 % en peso de ácido maleico y del 50 % al 0,1 % en peso de un comonomero insaturado soluble en agua, así como a su uso para el tratamiento de agua. Se menciona de manera expresa el uso como agentes anti-incrustación y como ayudantes en formulaciones de agente de lavado. Como comonomeros se describen entre otros ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido
50 fumárico y ácido itacónico, alcoholes insaturados tales como isoprenol, (met)aliléter y compuestos que contienen grupos ácido sulfónico insaturados tales como ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Los copolímeros se describen mediante polimerización acuosa con H₂O₂ como iniciador en presencia de 0,5 a 500 ppm de un catalizador metálico que comprende iones hierro, cobre o vanadio. No se usa ningún agente regulador.
55 Durante la polimerización se libera dióxido de carbono, siendo la cantidad de dióxido de carbono proporcional a la cantidad de H₂O₂. En los ejemplos se preparan copolímeros de ácido maleico-isoprenol, realizándose la polimerización en el punto de ebullición de la solución acuosa monomérica. Se hace referencia a los pesos moleculares promediados en peso entre 1090 y 4780, que se determinaron frente a patrones de polietilenglicol.

5 El documento EP-A 396 303 se refiere a la preparación de polímeros de ácido maleico a partir del 75 % al 100 % en peso de ácido maleico y del 0 % al 25 % en peso de otro monómero soluble en agua mediante polimerización acuosa con 12 a 150 g de H₂O₂ por mol de los componentes monoméricos, de 0,3 a 500 ppm de una sal metálica de hierro, vanadio o cobre y una sustancia alcalina tal como hidróxido de metal alcalino o carbonato de metal alcalino para neutralizar hasta el 45 % en peso de monómeros con grupos ácidos. Como comonómeros se describen entre otros ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido fumárico y ácido itacónico, alcoholes insaturados tales como isoprenol, (met)aliléter y compuestos que contienen grupos ácido sulfónico insaturados tales como ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. No se usa ningún agente regulador. La temperatura de polimerización debe encontrarse en el intervalo de 85 °C a 160 °C. En los ejemplos se preparan copolímeros a partir del 80 % en peso de ácido maleico y el 20 % en peso de isoprenol con pesos moleculares promediados en número entre 2.400 y 4.100. La polimerización se realiza en el punto de ebullición de la mezcla de monómeros. Se describe el uso de los copolímeros como ayudante de agente de lavado y agente anti-incrustación.

15 El documento EP-A 302 406 describe la copolimerización 1:1 alterna de acetato de isoprenol con anhídrido maleico y otros derivados de ácido maleico en disolventes orgánicos tales como ciclohexano o dietiléter. La temperatura de polimerización asciende a 60 °C, como iniciador se usa azo-bis-(isobutironitrilo) (AIBN). La duración mínima de polimerización asciende a 5 horas para anhídrido maleico y acetato de isoprenol en ciclohexano. Los pesos molares obtenidos se encuentran entre 5.600 y 190.000 g/mol. Los polímeros se usan como adhesivos de masa fundida y absorbedores de agua.

20 El objetivo de la invención es proporcionar polímeros con acción de inhibición de depósito mejorada que impidan de manera eficaz en particular precipitaciones y deposiciones de carbonato de calcio, sulfato de calcio y sales básicas de magnesio en sistemas acuíferos, así como un procedimiento para su preparación.

El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de copolímeros de ácido maleico-isoprenol a partir de

- 25 a) del 30 % al 80 % en peso de ácido maleico,
 b) del 5 % al 60 % en peso de isoprenol,
 c) del 0 % al 30 % en peso de uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados,

30 en el que se polimerizan ácido maleico, isoprenol y eventualmente el otro monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales químico redox y de un agente regulador a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 80 °C. Puede usarse ácido maleico también como anhídrido maleico.

El objetivo se soluciona también mediante los propios copolímeros de ácido maleico-isoprenol que pueden obtenerse de ese modo así como mediante su uso como inhibidores de depósito en sistemas acuíferos.

35 Sorprendentemente se encontró que copolímeros de ácido maleico e isoprenol, que se preparan mediante polimerización iniciada mediante química redox a bajas temperaturas de 10 °C a 80 °C, son especialmente muy adecuados para impedir la formación de depósitos de sal de magnesio básica así como de depósitos de carbonato de calcio y sulfato de calcio.

40 Preferentemente, los copolímeros de ácido maleico-isoprenol obtenidos presentan un peso molecular promediado en peso en el intervalo de 3.000 a 20.000 g/mol. Su contenido en isoprenol se encuentra entre el 5 % y el 60 % en peso. Los copolímeros de acuerdo con la invención se caracterizan en particular porque se obtienen mediante un procedimiento de polimerización especialmente suave, en el que no se producen reacciones secundarias tales como la isomerización de isoprenol para dar prenol o dimetilvinilcarbinol, la formación de 3-metil-1,3-butanodiol o isopreno o la descarboxilación de ácido maleico.

45 Los procedimientos conocidos para la preparación de copolímeros de ácido maleico-isoprenol se basan en una polimerización por radicales a elevadas temperaturas en torno a 100 °C. Se sabe que en particular isoprenol en condiciones ácidas y altas temperaturas está sujeto rápidamente a una degradación química (F. Lynen, Liebigs Ann. Chem. 1960, 360, 58 a 70). Por el contrario, el procedimiento de acuerdo con la invención permite una reacción de polimerización esencialmente más suave a temperaturas entre 10 °C y 80 °C. Así se impide de manera eficaz una degradación del isoprenol. Preferentemente se realiza la polimerización a de 10 °C a 70 °C, de manera especialmente preferente a de 10 °C a 60 °C.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de copolímeros de ácido maleico-isoprenol usando agentes reguladores. Con ello puede ajustarse el peso molecular deseado en un intervalo de 3.000 a 20.000 g/mol. En general asciende el peso molecular promediado en peso de los copolímeros de isoprenol-ácido maleico a de 3.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 3.500 a 14.000 g/mol y de manera especialmente preferente de 4.000 a 10.000 g/mol y en particular de 4.000 a 8.000 g/mol.

55 El peso molecular se determina por medio de cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poli(ácido acrílico), cuya distribución de peso molecular se determinó absolutamente por medio de dispersión de luz.

En general, el índice de polidispersidad del copolímero de ácido maleico-isoprenol asciende a $M_w/M_n \leq 2,5$, preferentemente a ≤ 2 .

En general, el iniciador químico redox comprende un peróxido y un agente de reducción.

5 Los peróxidos adecuados son por ejemplo peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de sodio, de potasio o de amonio, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo e hidroperóxido de cumilo. En una forma de realización preferente, el iniciador comprende peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se usa en general como solución acuosa, por ejemplo con un contenido en peróxido de hidrógeno del 30 % en peso.

10 Los agentes de reducción adecuados son por ejemplo sales de hierro(II), hidroximetanosulfonato de sodio (que puede obtenerse por ejemplo como Rongalit o Brüggolit SFS), ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético de sodio (que puede obtenerse por ejemplo como Brüggolit FF06), ácido ascórbico, sulfitos de metal alcalino y metabisulfitos de metal alcalino, hipofosfito de sodio y tiourea. En una forma de realización preferente comprende el iniciador como agente de reducción hidroximetanosulfonato de sodio o ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético de sodio.

En otra forma de realización comprende el iniciador adicionalmente al peróxido y al agente de reducción una sal de hierro.

15 En una forma de realización especialmente preferente, el iniciador químico redox comprende peróxido de hidrógeno, una sal de hierro así como un agente de reducción.

20 Como agente regulador son adecuados los compuestos de azufre inorgánicos tales como hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitos, sulfuros orgánicos, sulfóxidos orgánicos, sulfonas orgánicas y compuestos de mercapto orgánicos tales como mercaptoetanol, ácido mercaptoacético así como compuestos de fósforo inorgánicos tal como ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) y sus sales, por ejemplo hipofosfito de sodio.

En una forma de realización preferente, el agente regulador contiene un compuesto de mercapto, en particular mercaptoetanol.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en general de manera semicontinua en modo de funcionamiento de alimentación. Como disolvente se usa en general agua. Éste está contenido al menos parcialmente en la carga inicial.

En una variante están contenidos ácido maleico así como opcionalmente una parte del isoprenol en la carga inicial y se añade al menos una parte del isoprenol como alimentación. Puede usarse ácido maleico también como anhídrido maleico. En una variante especial se añade toda la cantidad de isoprenol como alimentación.

30 El isoprenol puede estar contenido también completamente en la carga inicial. En otra variante especial están contenidos tanto ácido maleico como isoprenol completamente en la carga inicial. Puede usarse ácido maleico también como anhídrido maleico.

Preferentemente contienen los copolímeros de acuerdo con la invención a) del 35 % al 75 % en peso de ácido maleico y b) del 15 % al 50 % en peso de isoprenol, y c) del 0 % al 30 % en peso de otro monómero etilénicamente insaturado.

35 En una forma de realización de la invención contienen los copolímeros a) del 50 % al 75 % en peso, preferentemente del 55 % al 75 % en peso de ácido maleico, y b) del 25 % al 50 % en peso, preferentemente del 25 % al 45 % en peso de isoprenol y ningún otro monómero etilénicamente insaturado. Las indicaciones de peso se refieren al ácido libre. El ácido maleico puede encontrarse sin embargo también en forma de sus sales.

40 El copolímero de ácido maleico-isoprenol puede contener de manera polimerizada hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 25 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso, con respecto a todos los monómeros etilénicamente insaturados, de uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos de comonómeros etilénicamente insaturados adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Las indicaciones de peso se refieren a los ácidos libres. Los comonómeros pueden encontrarse también en forma de sus sales.

45 En una forma de realización de la invención contiene el copolímero como otro monómero ácido acrílico, preferentemente en cantidades del 5 % al 25 % en peso. En otra forma de realización de la invención contiene el copolímero como otro monómero ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, preferentemente en cantidades del 5 % al 25 % en peso.

50 En una forma de realización especial de la invención contienen los copolímeros a) del 35 % al 75 % en peso, preferentemente del 35 % al 60 % en peso de ácido maleico, y b) del 15 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 45 % en peso de isoprenol y c) del 2 % al 30, preferentemente del 5 % al 25 % en peso de otro monómero etilénicamente insaturado, en particular ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

El otro monómero insaturado c) puede estar contenido tanto en la carga inicial como también puede añadirse como alimentación. En general se añade al menos una parte del otro monómero c) como alimentación. En una variante se añade la cantidad total del otro monómero c) como alimentación.

5 El agente regulador puede estar contenido en la carga inicial o puede añadirse como alimentación. En general se añade al menos una parte del agente regulador como alimentación.

10 El agente de reducción puede estar contenido en la carga inicial o puede añadirse como alimentación. En general se añade al menos una parte del agente de reducción como alimentación. El peróxido puede estar contenido en la carga inicial o puede añadirse como alimentación. En una variante está contenido todo el peróxido en la carga inicial. En otra variante se añade al menos una parte del peróxido como alimentación. Preferentemente se añade todo el peróxido de hidrógeno como alimentación.

En particular se añaden peróxido de hidrógeno, agente de reducción y agente regulador al menos parcialmente y como varias alimentaciones separadas.

15 En una forma de realización preferente, el iniciador químico redox comprende además de peróxido de hidrógeno y del agente de reducción una sal de hierro. Ésta está contenida preferentemente de manera completa en la carga inicial.

20 La mezcla de polimerización puede contener una solución de hidróxido alcalino para la neutralización de ácido maleico o de otros monómeros etilénicamente insaturados con grupos ácidos. La solución de hidróxido alcalino puede contenerse completamente en la carga inicial o puede alimentarse al menos parcialmente como alimentación. Preferentemente, la solución de hidróxido de sodio usada para la neutralización parcial de ácido maleico está contenida completamente en la carga inicial. Si se añade otro monómero etilénicamente insaturado c) con grupos ácido como alimentación, se añade en general también solución de hidróxido alcalino con la alimentación.

En particular se realiza la polimerización en solución acuosa con un contenido en monómeros del 25 % al 50 % en peso. A este respecto se realiza la polimerización por radicales en condiciones ácidas, en general a un valor de pH de 0,5 a 6,5.

25 De manera especialmente preferente se realiza la polimerización a temperaturas ≤ 60 °C. En particular se prefieren temperaturas de polimerización ≤ 50 °C.

Los sistemas acuíferos en los que pueden usarse los copolímeros de ácido maleico-isoprenol, son en particular plantas desalinizadoras de agua marina, plantas desalinizadoras de agua salobre, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de caldera.

30 En general se añaden los polímeros de acuerdo con la invención a los sistemas acuíferos en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. La dosificación óptima depende de los requerimientos de la respectiva aplicación o de las condiciones de funcionamiento del respectivo procedimiento. Así, en la desalinización térmica de agua marina, se usan los polímeros preferentemente en concentraciones de 0,5 mg/l a 10 mg/l. En circuitos de refrigeración industriales o sistemas de agua de alimentación de caldera se usan concentraciones de polímero de hasta 100 mg/l. Con frecuencia se realizan análisis de agua para determinar la proporción de sales formadoras de depósito y por consiguiente la dosificación óptima.

40 A los sistemas acuíferos pueden añadirse también formulaciones que además de los polímeros de acuerdo con la invención pueden contener dependiendo del requerimiento entre otras cosas fosfonatos, polifosfatos, sales de cinc, sales de molibdato, inhibidores de la corrosión orgánicos tales como benzotriazol, tolitriazol, benzimidazol o alcoxilatos de etinilcarbinol, biocidas, agentes formadores de complejo y/o tensioactivos. Ejemplos de fosfonatos son ácido 1-hidroxietano-1.1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP), que se usan en forma de ácido o en forma de sus sales de sodio.

La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

45 Ejemplos

La determinación de los pesos moleculares promedio se realizó por medio de CPG.

Aparato: Waters Alliance 2690 con detector UV (Waters 2487) y detector RI (Waters 2410)
 Columnas: Shodex OHpak SB 804HQ y 802.5HQ (PHM gel, 8 x 300 mm, pH 4,0 a 7,5)
 Eluyente: mezcla de formiato de amonio acuoso 0,05 M / metanol = 80:20 (partes en volumen)
 50 Caudal: 0,5 ml/min
 Temperatura: 50 °C
 Inyección: de 50 a 100 μ l
 Detección: RI y UV

Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron con calibraciones distintas. En primer lugar se realizó la determinación con respecto a patrones de polietilenglicol de la empresa PSS Polymer Standards Service GmbH, en segundo lugar con respecto a patrones de poli(ácido acrílico) de la empresa Varian Inc. Las curvas de distribución del peso molecular de los patrones de polietilenglicol y de los patrones de poli(ácido acrílico) se determinaron por medio de dispersión de luz. Las masas de los patrones de polietilenglicol ascendían a 682.000, 164.000, 114.000, 57.100, 40.000, 26.100, 22.100, 12.300, 6.240, 3.120, 2.010, 970, 430, 194, 106 g/mol. Las masas de los patrones de poli(ácido acrílico) ascendían a 115.000, 47.500, 28.000, 16.000, 7.500, 4.500, 4.100, 2.925, 1.250 g/mol.

Para la comparación se indica en las tablas 1 y 2 también el peso molecular promediado en peso determinado frente a patrones de polietilenglicol. El polietilenglicol es debido a su carácter no iónico menos adecuado como patrón que el poli(ácido acrílico) y da como resultado pesos moleculares sistemáticamente más altos en comparación con el poli(ácido acrílico).

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1

Un reactor de doble pared de 1 l con dispositivo agitador mecánico se rellena con 196 g de anhídrido maleico, 112 g de isoprenol, 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) y 400 g de agua. A continuación se añaden 8 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. La solución dispuesta se enfría mediante un termostato externo hasta 10 °C. En la mezcla de reacción están sumergidos detectores de la temperatura y del valor de pH. Tan pronto como la mezcla de reacción haya alcanzado 10 °C se inician tres alimentaciones separadas: 1) 10 g de Rongalit en 90 g de agua, 2) 25 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso, 3) 2 g de 2-mercaptoetanol en 25 g de agua. La alimentación 1) se dosifica con una velocidad de 40 ml/h durante 60 minutos. La alimentación 2) se dosifica durante 30 minutos con una velocidad de 45 ml/h y la alimentación 3) se dosifica durante 60 minutos con una velocidad de 27 ml/h.

Se obtiene una solución transparente de baja viscosidad con color ligeramente amarillento y un valor de pH de 1,8. El contenido en sólido de la solución asciende al 40 % y el peso molecular M_w (CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico)) asciende a 11.000 g/mol.

Ejemplo 2

Un reactor de doble pared de 1 l con dispositivo agitador mecánico se rellena con 196 g de anhídrido maleico, 112 g de isoprenol, 4 g de 2-mercaptoetanol, 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) y 400 g de agua. A continuación se añaden 8 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. La solución dispuesta se enfría mediante un termostato externo hasta 10 °C. En la mezcla de reacción están sumergidos detectores de la temperatura y del valor de pH. Tan pronto como la mezcla de reacción haya alcanzado 10 °C se inician tres alimentaciones: 1) 10 g de Rongalit en 90 g de agua, 2) 25 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 %, 3) 8 g de 2-mercaptoetanol en 25 g de agua. La alimentación 1) se dosifica con una velocidad de 40 ml/h durante 50 minutos, la alimentación 2) se dosifica durante 30 minutos con una velocidad de 45 ml/h y la alimentación 3) se dosifica durante 50 minutos con una velocidad de 33 ml/h.

Se obtiene una solución transparente de baja viscosidad con color ligeramente amarillento y un valor de pH de 1,9. El contenido en sólido de la solución asciende al 43 % y el peso molecular M_w (CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico)) asciende a 6000 g/mol.

Ejemplo 3

Un reactor de doble pared de 1 l con dispositivo agitador mecánico se rellena con 196 g de anhídrido maleico, 129 g de isoprenol, 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) y 400 g de agua. A continuación se añaden 8 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. La solución dispuesta se enfría mediante un termostato externo hasta 10 °C. En la mezcla de reacción están sumergidos detectores de la temperatura y del valor de pH. Tan pronto como la mezcla de reacción haya alcanzado 10 °C se inician tres alimentaciones: 1) 10 g de Rongalit en 90 g de agua, 2) 25 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso, 3) 6 g de 2-mercaptoetanol en 25 g de agua. La alimentación 1) se dosifica con una velocidad de 40 ml/h durante 60 minutos, la alimentación 2) se dosifica durante 30 minutos con una velocidad de 45 ml/h y la alimentación 3) se dosifica durante 60 minutos con una velocidad de 31 ml/h.

Se obtiene una solución transparente de baja viscosidad con color ligeramente amarillento y un valor de pH de 1,9. El contenido en sólido de la solución asciende al 42 % y el peso molecular M_w (CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico)) asciende a 7500 g/mol.

Ejemplo 4

Un reactor de doble pared de 0,5 l con dispositivo agitador mecánico se rellena con 98 g de anhídrido maleico, 65 g de isoprenol, 1 g de 2-mercaptoetanol, 20 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) y 200 g de agua. A continuación se añaden 4 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. La solución dispuesta se enfría

mediante un termostato externo hasta 10 °C. En la mezcla de reacción están sumergidos detectores de la temperatura y del valor de pH. Tan pronto como la mezcla de reacción haya alcanzado 10 °C se inician tres alimentaciones: 1) 5 g de Rongalit en 45 g de agua, 2) 12,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso, 3) 9 g de 2-mercaptoetanol en 10 g de agua. La alimentación 1) se dosifica con una velocidad de 20 ml/h durante 50 minutos, la alimentación 2) se dosifica durante 30 minutos con una velocidad de 22,5 ml/h y la alimentación 3) se dosifica durante 50 minutos con una velocidad de 19 ml/h.

Se obtiene una solución transparente de baja viscosidad con color ligeramente amarillento y un valor de pH de 2,2. El contenido en sólido de la solución asciende al 44 % en peso y el peso molecular M_w (CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico)) asciende a 4000 g/mol.

10 Ejemplo 5

Un reactor de doble pared de 1 l con dispositivo agitador mecánico se rellena con 196 g de anhídrido maleico, 1 g de 2-mercaptoetanol, 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 400 g de agua. Esta solución se enfría mediante un termostato externo hasta 10 °C. En la mezcla de reacción están sumergidos detectores de la temperatura y del valor de pH. Tan pronto como la mezcla de reacción haya alcanzado 10 °C se añaden 40 g de una solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno. A continuación se inician tres alimentaciones: 1) 10 g de Rongalit en 90 g de agua, 2) 172 g de isoprenol, 3) 3 g de 2-mercaptoetanol en 25 g de agua. La alimentación 1) se dosifica con una velocidad de 40 ml/h durante 80 minutos, la alimentación 2) se dosifica durante 50 minutos con una velocidad de 242 ml/h y la alimentación 3) se dosifica durante 60 minutos con una velocidad de 28 ml/h.

Se obtiene una solución transparente de baja viscosidad con color ligeramente amarillento y un valor de pH de 1,9. El contenido en sólido de la solución asciende al 38 % y el peso molecular M_w (CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico)) asciende a 5450 g/mol.

Ejemplo 6

Un reactor de doble pared de 0,5 l con dispositivo agitador mecánico se rellena con 34 g de anhídrido maleico, 43 g de isoprenol, 0,25 g de 2-mercaptoetanol, 10 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 70 g de agua. A continuación se añaden 1,5 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 %. Esta solución se enfría mediante un termostato externo hasta 20 °C. En la mezcla de reacción están sumergidos detectores de la temperatura y del valor de pH. Tan pronto como la mezcla de reacción haya alcanzado 20 °C se añaden 10 g de una solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno. A continuación se inician tres alimentaciones: 1) 5 g de Rongalit en 45 g de agua, 2) una mezcla de 28 g de ácido acrílico al 90 % en peso, 30 g de agua y 1,5 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %, 3) 3,75 g de 2-mercaptoetanol en 15 g de agua. La alimentación 1) se dosifica con una velocidad de 15 ml/h durante 70 minutos, la alimentación 2) se dosifica durante 60 minutos con una velocidad de 56 ml/h y la alimentación 3) se dosifica durante 60 minutos con una velocidad de 19 ml/h.

Se obtiene una solución transparente de baja viscosidad con color ligeramente amarillento y un valor de pH de 2,0. El contenido en sólido de la solución asciende al 43 % y el peso molecular M_w (CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico)) asciende a 4000 g/mol.

Ejemplo 7

Un reactor de doble pared de 0,5 l con dispositivo agitador mecánico se rellena con 49 g de anhídrido maleico, 49 g de isoprenol, 0,25 g de 2-mercaptoetanol, 10 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 100 g de agua. A continuación se añaden 4 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. Esta solución se enfría mediante un termostato externo hasta 20 °C. En la mezcla de reacción están sumergidos detectores de la temperatura y del valor de pH. Tan pronto como la mezcla de reacción haya alcanzado 20 °C se inician cuatro alimentaciones: 1) 5 g de Rongalit en 45 g de agua, 2) 7 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso, 3) 2 g de 2-mercaptoetanol en 10 g de agua, 4) 49 g de una solución acuosa al 50 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS). La alimentación 1) se dosifica con una velocidad de 10 ml/h durante 40 minutos, la alimentación 2) se dosifica durante 30 minutos con una velocidad de 12,6 ml/h, la alimentación 3) se dosifica durante 30 minutos con una velocidad de 12 ml/h y la alimentación 4) se dosifica durante 20 minutos con una velocidad de 123 ml/h.

Se obtiene una solución transparente de baja viscosidad con color ligeramente amarillento y un valor de pH de 2,6. El contenido en sólido de la solución asciende al 43 % y el peso molecular (CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico)) asciende a 7000 g/mol.

Ejemplo comparativo A

Un reactor de doble pared de 500 ml con dispositivo agitador mecánico se rellena con 98 g de anhídrido maleico, 23 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 38 g de agua. Después se calienta la mezcla de reacción hasta 90 °C, registrándose la temperatura y el valor de pH a través de detectores de manera continua. Después de que la temperatura de la mezcla de reacción haya alcanzado 90 °C se inician simultáneamente dos alimentaciones. La alimentación 1 está compuesta de 86 g de isoprenol y se dosifica con una velocidad de 34 ml/h durante 180

minutos. La alimentación 2 está compuesta de una solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno y se dosifica con una velocidad de 23 ml/h durante 180 minutos. A continuación se mantiene la mezcla de reacción durante otros 60 minutos a 90 °C.

- 5 Se obtiene una solución ligeramente viscosa de color naranja amarillento intenso con un valor de pH de 2,8. El contenido en sólido de la solución asciende al 62 % y el peso molecular (CPG) asciende a 2500 g/mol.

Ejemplo comparativo B (correspondiente al ejemplo 9 del documento EP-A 396 303)

10 Un reactor de doble pared de 500 ml con dispositivo agitador mecánico se rellena con 98 g de anhídrido maleico, 23 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 38 g de agua. Después se calienta la mezcla de reacción hasta 90 °C, registrándose la temperatura y el valor de pH a través de detectores de manera continua. Después de que la temperatura de la mezcla de reacción haya alcanzado 90 °C se inician simultáneamente dos alimentaciones. La alimentación 1 está compuesta de 34 g de isoprenol y se dosifica con una velocidad de 13 ml/h durante 180 minutos. La alimentación 2 está compuesta de una solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno y se dosifica con una velocidad de 23 ml/h durante 180 minutos. A continuación se mantiene la mezcla de reacción durante otros 60 minutos a 90 °C.

- 15 Se obtiene una solución ligeramente viscosa de color naranja amarillento intenso con un valor de pH de 2,4. El contenido en sólido de la solución asciende al 55 % y el peso molecular (CPG) asciende a 2000 g/mol.

Ejemplo comparativo C (poli(ácido acrílico) C)

20 En un reactor se dispusieron 304,0 g de agua completamente desalinizada junto con 1,84 g de una solución acuosa al 50 % en peso de ácido fosforoso y bajo atmósfera de nitrógeno se calienta hasta una temperatura interna de 98 °C. A esta temperatura se dosificaron al mismo tiempo 461,0 g de un ácido acrílico destilado, 132,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 196,0 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio de manera separada y paralela con agitación. El ácido acrílico se dosificó en el intervalo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio en el intervalo de 4,25 horas y el bisulfito de sodio en el intervalo de 3,75 horas. Tras finalizar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 496,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio en el intervalo de 1 hora a una temperatura interna de 98 °C y se polimerizó posteriormente aún durante 1 hora a 98 °C. Después se enfrió la solución polimérica hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una solución polimérica transparente ligeramente viscosa con un valor de pH de 6,9 y un contenido en sólido de 43,5 %. El peso molecular promediado en peso (M_w) asciende a 4450 g/mol.

Uso de los copolímeros como inhibidores de depósito

- 30 Las soluciones poliméricas se ajustaron con NaOH diluido hasta pH 7.

Ejemplo 8

Ensayo de inhibición de carbonato de calcio

35 Una solución de NaHCO_3 , Mg_2SO_4 , CaCl_2 y copolímero se agita durante 2 h a 70 °C y un valor de pH de 8,0 a 8,5 en un baño de agua. Tras la filtración de la solución aún caliente a través de un filtro Millex de 0,45 μm , se determina el contenido en Ca del filtrado de manera complejométrica o por medio de un electrodo selectivo para Ca^{2+} y mediante comparación antes/después se determina la inhibición de CaCO_3 en % de acuerdo con la siguiente fórmula. Las concentraciones de los distintos iones y del copolímero son tal como sigue

Ca^{2+}	215 mg/l
Mg^{2+}	43 mg/l
HCO_3^-	1220 mg/l
Na^+	460 mg/l
Cl^-	380 mg/l
SO_4^{2-}	170 mg/l
Polímero	3 mg/l

40 **Inhibición de CaCO_3 (%) = $\frac{\text{mg de } (\text{Ca}^{2+}) \text{ tras 24 h} - \text{valor de ensayo en blanco de mg de } (\text{Ca}^{2+}) \text{ tras 24 h}}{\text{valor cero de mg de } (\text{Ca}^{2+}) - \text{valor de ensayo en blanco de mg de } (\text{Ca}^{2+}) \text{ tras 24 h}} \times 100$**

Los resultados están reproducidos en la tabla 1

Tabla 1

Ejemplo	Proporción en peso MS : isoprenol	Mw [g/mol] (a)	Mw [g/mol] (b)	% de inhibición de CaCO ₃
1	68 : 32	11000	26700	61,3
2	68 : 32	6000	17300	67,3
3	64 : 36	7500	22500	67,0
4	64 : 36	4000	10700	56,7
5	57 : 43	5500	12000	68,9
Ejemplos comparativos				
A	57 : 43	2500	4900	46,7
B	77 : 23	2000	4100	51,0
C poli(ácido acrílico) C	-	4500		60,0
(a) determinado por medio de CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico) (b) determinado por medio de CPG frente a patrones de poli(etilenglicol) MS = ácido maleico				

Ejemplo 9

Ensayos para la inhibición de deposiciones de sales de Mg básicas según el procedimiento DSL

- 5 La acción de inhibición de depósito de los copolímeros de acuerdo con la invención se realiza con ayuda de una versión modificada del aparato "Differential Scale Loop (DSL)" de PSL Systemtechnik. Según esto se trata de un "Tube Blocking System" como instalación de laboratorio completamente automatizada para el estudio de precipitaciones y deposiciones de sales en cañerías y tuberías de agua. En este aparato se mezcla conjuntamente en un modo de funcionamiento modificado una solución de cloruro de magnesio A con una solución de hidrogenocarbonato de sodio B, que contiene el polímero que va a someterse a prueba, a una temperatura de 120 °C y a una presión específica de 200 kPa en un punto de mezcla en la proporción en volumen 1:1 y se bombea por un capilar de ensayo de acero inoxidable a temperatura constante con velocidad de flujo constante. Según esto se determina la presión diferencial entre el punto de mezcla (inicio del capilar) y el extremo del capilar. Un aumento de la presión diferencial indica una formación de depósito por sales básicas de magnesio (hidromagnesita, brucita) dentro del capilar. El tiempo que se mide hasta obtener un aumento de presión de altura definida (10 kPa) es una medida de la acción de inhibición de depósito del polímero usado.

Las condiciones de ensayo son:

- solución A: MgCl₂ 100 mM
 solución B: NaHCO₃ 200 mM
 20 concentración del polímero tras el mezclado de A y B: 10 mg/l
 longitud del capilar: 2,5 m
 diámetro del capilar: 0,88 mm
 material del capilar: acero inoxidable
 temperatura: 120 °C
 25 velocidad de flujo total: 5 ml/min
 presión del sistema: 200 kPa
 valor umbral de aumento de presión: 10 kPa

Los resultados están resumidos en la tabla 2. Se reproduce en cada caso el valor promedio de 4 mediciones individuales.

30

Tabla 2

Ejemplo	MS : isoprenol	Mw g/mol (a)	Mw g/mol (b)	Tiempo [min]
sin polímero				4,5
1	68 : 32	11000	26700	30,2
3	64 : 36	7500	22500	41,1
4	64 : 36	4000	10700	21,2

ES 2 567 304 T3

(continuación)

Ejemplo	MS : isoprenol	Mw g/mol (a)	Mw g/mol (b)	Tiempo [min]
5	57 : 43	5500	12000	40,8
	MS : AS : isoprenol			
6	37 : 23 : 40	4000	9200	28,4
	MS : isoprenol : AMPS			
7	44 : 37 : 19	7000	12700	37,6
Ejemplos comparativos	MS : isoprenol			
A	57 : 43	2500	4900	18,5
B	77 : 23	2000	4100	13,4
C poli(ácido acrílico) C		4500		7,1
(a) determinado por medio de CPG frente a patrones de poli(ácido acrílico) (b) determinado por medio de CPG frente a patrones de poli(etilenglicol) MS = ácido maleico AS = ácido acrílico AMPS = ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico				

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de ácido maleico-isoprenol a partir de
- 5 a) del 30 % al 80 % en peso de ácido maleico,
b) del 5 % al 60 % en peso de isoprenol,
c) del 0 % al 30 % en peso de uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados,
- en el que se polimerizan ácido maleico, isoprenol y dado el caso el otro monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador químico redox y de un agente regulador a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 80 °C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el iniciador químico redox comprende un peróxido y un agente de reducción.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el iniciador químico redox comprende adicionalmente una sal de hierro.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado porque** el iniciador químico redox como peróxido comprende peróxido de hidrógeno.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** el iniciador químico redox como agente de reducción comprende hidroximetanosulfonato de sodio o ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético de sodio.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** el agente regulador comprende un compuesto de mercapto.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el procedimiento se realiza de manera semicontinua en modo de funcionamiento de alimentación, en donde están contenidos ácido maleico así como opcionalmente una parte del isoprenol en la carga inicial y al menos una parte del isoprenol se añade como alimentación.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** ácido maleico e isoprenol están contenidos completamente en la carga inicial.
- 25 9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque** al menos una parte del otro monómero etilénicamente insaturado se añade como alimentación.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** al menos una parte del agente regulador se añade como alimentación.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** al menos una parte del agente de reducción se añade como alimentación.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** al menos una parte del peróxido se añade como alimentación.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado porque** una sal de hierro está contenida en la carga inicial.
- 35 14. Copolímeros de ácido maleico-isoprenol, que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Uso de los copolímeros de ácido maleico-isoprenol según la reivindicación 14 como inhibidores de depósito en sistemas acuíferos.
- 40 16. Uso según la reivindicación 15 en plantas desalinizadoras de agua marina, plantas desalinizadoras de agua salobre, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de calderas.