

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 912**

51 Int. Cl.:

C08F 216/02 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2012 E 12738452 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2742075**

54 Título: **Copolímeros de isopreno, ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y ácidos sulfónicos, procedimientos para su preparación y su uso como inhibidores de depósitos en sistemas que conducen agua**

30 Prioridad:

10.08.2011 EP 11177170

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

05.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 568 912 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

Copolímeros de isoprenol, ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y ácidos sulfónicos, procedimientos para su preparación y su uso como inhibidores de depósitos en sistemas que conducen agua

5 La invención se refiere a copolímeros de isoprenol, ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y ácidos sulfónicos, a un procedimiento para su preparación así como a su uso como inhibidores de depósitos en sistemas que llevan agua.

10 La solubilidad de la mayoría de las sustancias en agua es limitada. En particular en el tratamiento industrial de las aguas es una tarea esencial evitar deposiciones minerales en sistemas que llevan agua. Las sales inorgánicas tales como carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio y bario y fosfato de calcio o fosfonato de calcio poseen en agua una solubilidad reducida. Si se produce una concentración de estos ingredientes disueltos en sistemas acuosos (espesamiento), entonces se supera el producto de solubilidad con la consecuencia de que estas sustancias precipitan y causan deposiciones. Además, la solubilidad de las sustancias depende de la temperatura y del valor del pH. En particular, muchas sustancias tales como carbonato de calcio o sulfato de calcio presentan una solubilidad inversa, es decir, su solubilidad disminuye con temperatura creciente. Esto conduce a que con frecuencia elevadas temperaturas del procedimiento sean la causa de precipitaciones y formaciones de depósitos indeseados en sistemas de agua de refrigeración y de alimentación de calderas, en superficies de transmisión de calor y en conducciones tubulares.

15 Las precipitaciones y deposiciones de sustancias inorgánicas y sales en sistemas que llevan agua solo se pueden retirar de nuevo con gran dificultad. Cualquier limpieza mecánica y química requiere costes y tiempo y conduce, inevitablemente, a paradas en la producción.

No solo en sistemas de agua de refrigeración y de alimentación de calderas se intenta evitar la formación de depósitos de carbonato de calcio, sulfato de calcio y otras sales. También en la desalinización de agua marina mediante destilación y mediante procedimientos de membrana, tales como ósmosis inversa o electrodiálisis, se procura que estos depósitos sólidos no se produzcan.

25 Son de particular interés agentes multifuncionales de evitación de depósitos que presentan buenas propiedades de inhibición para carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio y fosfonato de calcio. Esto representa un problema para agentes convencionales de evitación de depósitos tales como, por ejemplo, poli(ácidos acrílicos). Tales homopolímeros con frecuencia son buenos agentes de evitación de depósitos para carbonato de calcio o sulfato de calcio, pero en particular para fosfato de calcio y depósitos de fosfonato de calcio apenas tienen un efecto inhibidor.

30 Es sabido cómo usar poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular preparados mediante polimerización por radicales y sus sales a causa de sus propiedades de dispersión e inhibidoras del crecimiento de cristales como agentes de evitación de depósitos en el tratamiento de agua industrial y en la desalinización de agua marina. Para un buen efecto, la media del peso molecular (M_w) de estos polímeros debería ser $< 50\ 000$ g/mol. Con frecuencia se describen como particularmente eficaces poli(ácidos acrílicos) con $M_w < 10\ 000$ g/mol. La desventaja de estos polímeros es su sensibilidad a dureza creciente con temperatura en aumento, es decir, aumenta el riesgo de que los polímeros precipiten como poliacrilatos de Ca o Mg. Además, los poli(ácidos acrílicos) poseen solo un efecto inhibidor muy reducido frente a deposiciones de fosfato de calcio o fosfonato de calcio.

35 La protección contra la corrosión es imprescindible en procesos acuosos industriales. Entre los inhibidores de la corrosión habituales, los fosfatos y fosfonatos tienen una importancia destacada. Con el empleo de fosfatos o fosfonatos como inhibidores de la corrosión aumenta, sin embargo, el riesgo de deposiciones de fosfato de calcio o fosfonato de calcio. Estas deposiciones son particularmente problemáticas, ya que solo se pueden retirar de nuevo con una elevada complejidad.

40 Como agentes de evitación de depósitos se han descrito, aparte de poli(ácidos acrílicos) puros, numerosos copolímeros, terpolímeros y cuaterpolímeros. A este respecto se describen por norma general copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, monómeros que contienen sulfonato tales como sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, sulfonato de estireno o metacrilato de sulfoetilo y, opcionalmente, monómeros no iónicos. En el caso de los monómeros no iónicos se trata con frecuencia de acrilamida, derivados de acrilamida tales como N-alquilacilamidas, derivados de metacrilamida, acrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo.

45 El documento US 4.711.725 describe terpolímeros de (1) ácido (met)acrílico, (2) sulfonatos de acrilamidoalquilo- o arilo, en particular sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano (AMPS), y (3) ésteres de vinilo tales como acrilato de etilo y metacrilato de hidroxietilo o acrilamidas tales como terc-butilacrilamida como inhibidores de depósitos para sistemas acuosos.

50 El documento US 4.952.327 describe terpolímeros de (1) ácido (met)acrílico o ácido maleico, (2) ácido acrilamidoalcanosulfónico, en particular AMPS, y (3) ácido estirenosulfónico como inhibidores de depósitos para sistemas acuosos.

- 5 El documento JP 59102496 describe la preparación de copolímeros del 0,5 al 50 % en peso de un alcohol insaturado tal como isoprenol con del 50 al 99,5 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico olefínico tal como, por ejemplo, ácido acrílico o ácido maleico y, opcionalmente, con del 0 al 40 % en peso de un tercer monómero que describen como inhibidores de incrustación en el tratamiento industrial de aguas. Los polímeros obtenidos se reaccionan a 95 °C con una mezcla de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio como iniciador. El peso molecular de los polímeros obtenidos se encuentra entre 3 200 y 4 000 g/mol.
- 10 El documento EP-A 337 694 se refiere a la preparación de copolímeros de ácido maleico con un peso molecular promedio en número M_n de 300 a 5000 g/mol y una polidispersidad $< 2,5$ del 50 al 99,9 % en peso de ácido maleico y del 50 al 0,1 % en peso de un comonómero insaturado en soluble en agua así como su uso para el tratamiento de agua. Expresamente se menciona el uso como inhibidor de incrustación y como soporte en formulaciones de agente de lavado. Como comonómeros se describen, entre otras cosas, ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido fumárico y ácido itacónico, alcoholes insaturados tales como isoprenol, éter de (met)alilo y compuestos que contienen grupos ácido sulfónico monoetilénicamente insaturados tales como ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Los copolímeros se describen mediante polimerización acuosa con H_2O_2 como iniciador en presencia de 0,5 a 500 ppm de un catalizador de metal que comprende iones de hierro, cobre o vanadio. No se usa ningún regulador. Durante la polimerización se libera dióxido de carbono, siendo la cantidad de dióxido de carbono proporcional a la cantidad de H_2O_2 . En los ejemplos se preparan copolímeros de ácido maleico-isoprenol con pesos moleculares promedio en número entre 1090 y 4780 g/mol, llevándose a cabo la polimerización en el punto de ebullición de la solución acuosa de monómeros.
- 15 El documento EP-A 396 303 se refiere a la preparación de polímeros de ácido maleico 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 H_2O_2 por mol de los componentes de monómero, de 0,3 a 500 ppm de una sal de metal 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 los 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, éter de (met)alilo y compuestos que contienen grupos ácido sulfónico insaturados tales como ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. No se usa ningún regulador. La temperatura de la polimerización se ha de encontrar en el intervalo de 85 a 160 °C. En los ejemplos se preparan copolímeros del 80 % en peso de ácido maleico y del 20 % en peso de isoprenol con pesos moleculares promedio en número entre 2400 y 4100 g/mol. La polimerización se lleva a cabo en el punto de ebullición de la mezcla de monómeros. Se describe el uso de los copolímeros como soportes de agentes de lavado e inhibidores de incrustación.
- 20 Una desventaja del procedimiento del estado de la técnica es el intervalo relativamente estrecho de peso molecular de los copolímeros que se pueden obtener de este modo, que contienen isoprenol, así como las elevadas temperaturas de polimerización a las que los alcoholes olefínicos tales como isoprenol están sometidos a una degradación química (véase F. Lynen, Liebigs Ann. Chem. 1960, 360, 58 a 70). Esto conlleva una eficacia reducida de los polímeros que contienen isoprenol correspondientes al estado de la técnica.
- 25 El objetivo de la invención es facilitar polímeros multifuncionales que inhiban depósitos que presenten la mayor eficacia posible frente a precipitaciones y deposiciones de sales de calcio y magnesio y que inhiban, de forma eficaz, en particular precipitaciones y deposiciones de carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio y fosfonato de calcio en sistemas que llevan agua. Además es objetivo de la presente invención facilitar un procedimiento adecuado para la preparación de los copolímeros.
- 30 El objetivo se resuelve mediante copolímeros con
- 35 (a) del 5 al 40 % en peso de isoprenol,
- (b) del 5 al 93 % en peso de al menos un ácido monocarboxílico C_3 a C_8 monoetilénicamente insaturado, de un anhídrido o una sal del mismo,
- (c) del 2 al 90 % en peso de uno o varios monómeros que contienen grupos ácido sulfónico.
- 40 Son ácidos monocarboxílicos C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados adecuados que se pueden emplear como monómeros (b), por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético y ácido crotónico así como sus sales solubles en agua. Siempre que los ácidos monocarboxílicos C_3 - C_8 insaturados mencionados puedan formar anhídridos, también los mismos son adecuados como monómeros (b), por ejemplo anhídrido de ácido metacrílico.
- 45 Son ácidos monocarboxílicos C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados preferentes (b) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético y ácido crotónico, se prefieren en particular ácido acrílico y ácido metacrílico.

Son monómeros que contienen grupos ácido sulfónico (c) preferentemente aquellos de fórmulas (Ia) y (Ib)



5 en la que X se refiere a un grupo espaciador opcionalmente presente que puede estar seleccionado de $(\text{CH}_2)_n$ - con $n = 0$ a 4, $-\text{C}_6\text{H}_4$ -, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ -, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -.

A este respecto son monómeros que contienen grupos ácido sulfónico particularmente preferentes ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ - en la fórmula Ia), ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - en la fórmula Ia), ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS, X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ - en la fórmula Ia), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ - en la fórmula Ib), ácido 3-metilacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ - en la fórmula Ib), ácido alilsulfónico (X = CH_2 en la fórmula Ia), ácido metalilsulfónico (X = CH_2 en la fórmula Ib), ácido aliloxibencenosulfónico (X = $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ - en la fórmula Ib), ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico (X = CH_2 en la fórmula Ib), ácido vinilsulfónico (X no presente en Fórmula Ia), acrilato de 3-sulfopropilo (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - en la fórmula Ia), metacrilato de 2-sulfoetilo (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - en la fórmula Ib), metacrilato de 3-sulfopropilo (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - en la fórmula Ib), sulfometacrilamida (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ en la fórmula Ib), sulfometilmetacrilamida (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2$ - en la fórmula Ib) así como sales de los ácidos mencionados. Las sales adecuadas en general son sales solubles en agua, preferentemente las sales de sodio, potasio y amonio de los ácidos mencionados.

En particular se prefieren ácido 1-acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, ácido sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico (ALS) y ácido metalilsulfónico así como sales de los ácidos mencionados.

25 Son monómeros que contienen grupos ácido sulfónico muy particularmente preferentes ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y ácido alilsulfónico así como sus sales solubles en agua, en particular sus sales de sodio, potasio y amonio. En particular se prefiere AMPS.

En general, el peso molecular promedio en peso de los copolímeros asciende a de 2 000 a 20 000 g/mol, preferentemente de 2 500 a 15 000 g/mol y de forma particularmente preferente a de 3 000 a 13 000 g/mol.

30 El peso molecular se establece mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(ácido acrílico).

En general, el índice de polidispersidad de los copolímeros asciende a $M_w / M_n \leq 2,5$, preferentemente $\leq 2,0$.

35 En general, los copolímeros de acuerdo con la invención contienen del 5 al 35 % en peso de isoprenol (a), del 30 al 80 % en peso del ácido carboxílico C_3 a C_8 monoetilénicamente insaturado (b) y del 5 al 50 % en peso del monómero que contiene grupos ácido sulfónico (c). De forma particularmente preferente contienen del 5 al 30 % en peso de isoprenol (a), del 50 al 80 % en peso del ácido carboxílico C_3 a C_8 monoetilénicamente insaturado (b) y del 10 al 30 % en peso del monómero que contiene grupos ácido sulfónico (c).

40 Los copolímeros de acuerdo con la invención se caracterizan en particular porque se obtienen mediante un procedimiento de polimerización particularmente poco riguroso en el que no se producen reacciones secundarias tales como la isomerización de isoprenol a 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 que contienen isoprenol se basan en una polimerización por radicales a temperaturas aumentadas en 100 °C. Es sabido que en particular isoprenol en condiciones ácidas y altas temperaturas está rápidamente sometido a una degradación química (F. Lynen, Liebigs Ann. Chem. 1960, 360, 58 a 70). Frente a esto, el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita una reacción sustancialmente más leve de polimerización a temperaturas entre 10 y 80 °C. De este modo se evita de forma eficaz una degradación del isoprenol. Preferentemente se lleva a cabo la polimerización a de 10 a 70 °C, de forma particularmente preferente a de 10 a 60 °C.

50 En general, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de forma semicontinua en un procedimiento de alimentación. Por norma general se usa agua como disolvente.

De acuerdo con una forma de realización preferente se lleva a cabo la polimerización en solución acuosa con un contenido de monómeros del 25 al 50 % en peso. A este respecto se lleva a cabo la polimerización por radicales en condiciones ácidas, en general a pH de 0,5 a 6,5. Preferentemente se trabaja de tal modo que se añaden como alimentación todos los monómeros (a), (b) y (c), pudiéndose neutralizar también en parte los ácidos

- monocarboxílicos C₃ a C₈ monoetilénicamente insaturados (b), por ejemplo, ácido acrílico. El isoprenol (a), ácido monocarboxílico C₃ a C₈ monoetilénicamente insaturado (b), por ejemplo, ácido acrílico y monómero que contiene grupos ácido sulfónico (c), por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, no obstante, se pueden disponer también completa o parcialmente. Por ejemplo, el monómero (c) se puede encontrar en la capa previa y los monómeros (a) y (b) se pueden añadir como alimentación. Preferentemente se dispone sulfonato de (met)alilo como monómero (c).
- 5
- En otra forma de realización se lleva a cabo la polimerización en una mezcla de agua/metanol con un contenido de monómeros del 25 al 50 % en peso. En una forma de realización especial se añade como alimentación isoprenol en metanol. Después del final de la polimerización se puede retirar metanol a presión reducida, obteniéndose una solución acuosa de polímero con un contenido de sólidos de, preferentemente, del 30 al 60 % en peso.
- 10
- El reductor se añade en general por separado como alimentación. Esto disminuye el umbral de activación del iniciador peroxídico, de tal manera que se puede llevar a cabo la copolimerización a temperaturas reducidas.
- En general, el iniciador de química redox comprende un peróxido y un reductor.
- 15
- Son peróxidos adecuados, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo o hidroperóxido de cumilo. En una forma de realización preferente, el iniciador comprende peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se emplea en general como solución acuosa, por ejemplo, con un contenido de peróxido de hidrógeno del 30 % en peso.
- El peróxido de hidrógeno se encuentra preferentemente en la capa previa, pero se puede añadir también como alimentación.
- 20
- Son reductores adecuados, por ejemplo, sales de hierro (II), hidroximetanosulfonato de sodio (por ejemplo disponible como Rongalit o Brüggolit SFS), ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético de sodio (por ejemplo, disponible 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, el iniciador comprende como reductor hidroximetanosulfonato de sodio o ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético de sodio.
- 25
- En otra forma de realización, el iniciador comprende, además del peróxido y el reductor, una sal de hierro.
- En una forma de realización particularmente preferente, el iniciador de química redox comprende peróxido de hidrógeno, una sal de hierro así como un reductor.
- 30
- Como reguladores son adecuados compuestos de azufre inorgánicos tales como hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitos, sulfuros orgánicos, sulfóxidos, sulfonas y compuestos mercaptánicos tales como mercaptoetanol, ácido mercaptoacético así como compuestos de fósforo inorgánicos tales como ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) y sus sales, por ejemplo, hipofosfito de sodio.
- En una forma de realización preferente, el regulador contiene un compuesto mercaptánico, en particular mercaptoetanol.
- 35
- En general, el regulador se añade al menos en parte como alimentación. Se puede encontrar también una cantidad parcial del regulador en la capa previa.
- 40
- También es objeto de la presente invención el uso de los copolímeros para la inhibición de la precipitación y deposición de sales de calcio en sistemas que llevan agua, en particular para la inhibición de la precipitación y deposición de carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio o fosfonato de calcio. Los copolímeros de acuerdo con la invención se caracterizan porque inhiben la precipitación de dos o más de las sales de calcio mencionadas.
- 45
- Los sistemas que llevan agua en los que se pueden usar los copolímeros que contienen isoprenol son, en particular, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de calderas, pero también instalaciones de desalinización de agua marina.
- 50
- En general se añaden los polímeros de acuerdo con la invención a los sistemas que llevan agua en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. La dosificación óptima se rige según las necesidades de la respectiva aplicación y según las condiciones de funcionamiento del respectivo procedimiento. Así, en la desalinización térmica de agua marina, los polímeros se emplean preferentemente en concentraciones de 0,5 mg/l a 10 mg/l. En circuitos de refrigeración industriales o en sistemas de agua de alimentación de calderas se aplican concentraciones de polímero de hasta 100 mg/l. Con frecuencia se llevan a cabo análisis de agua para establecer la parte de sales formadoras de depósitos y, por tanto, la dosificación óptima.
- A los sistemas que llevan agua se pueden añadir también formulaciones que, aparte de los copolímeros de acuerdo con la invención, en función de lo que se requiera pueden contener, entre otros, fosfonatos, polifosfatos, sales de cinc, sales de molibdato, inhibidores orgánicos de la corrosión tales como benzotriazol, toliltriazol, bencimidazol o alcoxilatos de etnilcarbinol, biocidas, complejantes y/o tensioactivos. Son ejemplos de fosfonatos ácido 1-

hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido dietilentiainipenta(metilen-fosfónico) (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 con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

5 Ejemplos

La determinación de los pesos moleculares medios se realizó mediante GPC.

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 acuoso de amonio 0,05 M / metanol = 80:20 (partes en volumen)
Caudal:	0,5 ml/min
Temperatura:	50 °C
Inyección:	50 a 100 µl
Detección:	RI y UV

10 Se determinaron los pesos moleculares de los polímeros en relación con patrones de poli(ácido acrílico) de la empresa Varian Inc. Se determinaron las curvas de distribución del peso molecular de los patrones de poli(ácido acrílico) mediante dispersión de luz. Las masas de los patrones de poli(ácido acrílico) ascendieron a 115 000, 47 500, 28 000, 16 000, 7 500, 4 500, 4 100, 2 925 y 1 250 g/mol.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1

Terpolímero de IP/AS/AMPS (10/70/20)

15 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 125 g de agua desionizada, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,02 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C (capa previa). En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se cargaron 10 g de isoprenol (solución B). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 45 g de una solución acuosa al 50 % en peso de AMPS con 4 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 14 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

25 La solución A se añadió a lo largo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 80 g/h.

La solución B se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 10 g/h.

La solución C se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 49 g/h.

30 La solución D se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 70 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 20 g/h.

A continuación se ajustó la solución de polímero obtenida con una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

35 El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 37 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 4900 g/mol.

Ejemplo 2

Terpolímero de IP/AS/AMPS (10/70/20)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 125 g de agua desionizada, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,02 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se

5 atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C (capa previa). En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se cargaron 10 g de isoprenol (solución B). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 45 g de una solución acuosa al 50 % en peso de AMPS con 2 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 14 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

10 En este caso se añadió la solución A a lo largo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 80 g/h. La solución B se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 10 g/h.

La solución C se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 47 g/h.

15 La solución D se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 70 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 20 g/h.

A continuación se ajustó la solución de polímero obtenida con una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 36 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 10 000 g/mol.

20 **Ejemplo 3**

Terpolímero de IP / AS / AMPS (15/60/25)

25 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 125 g de agua desionizada, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,02 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C. En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se cargaron 18 g de isoprenol (solución B). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 66 g de una solución acuosa al 50 % en peso de AMPS con 4 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 14 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

La solución A se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 80 g/h.

35 La solución B se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 18 g/h.

La solución C se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 70 g/h.

La solución D se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 70 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 20 g/h.

40 A continuación se ajustó la solución de polímero obtenida con una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

El copolímero obtenido se produjo como una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 39 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 6 500 g/mol.

Ejemplo 4

45 Terpolímero de IP / AS / AMPS (20/60/20)

50 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 125 g de agua desionizada, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,02 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C. En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se cargaron 24 g de isoprenol (solución B). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 53 g de una solución acuosa al 50 % en peso de AMPS con 2 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa

Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 14 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

En este caso se añadió la solución A a lo largo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 80 g/h.

5 La solución B se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 24 g/h.

La solución C se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 55 g/h.

10 La solución D se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 70 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 20 g/h.

A continuación se ajustó la solución de polímero obtenida con una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 39 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 11 000 g/mol.

15 **Ejemplo 5**

Terpolímero de IP/ AS / ALS (10/70/20)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 140 g de agua desionizada, 20 g de alilsulfonato de sodio, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,02 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C. En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se cargaron 10 g de isoprenol (solución B). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 15 g de agua con 4 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 14 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

La solución A se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 80 g/h.

30 La solución B se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 10 g/h.

La solución C se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 19 g/h.

La solución D se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 20 g/h.

35 A continuación se ajustó la solución de polímero obtenida con una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 38 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 5400 g/mol.

Ejemplo 6

40 Terpolímero de IP/ AS / ALS (10/75/15)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 27 g de agua desionizada, 14 g de alilsulfonato de sodio, 40 g de metanol, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,01 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C. En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 9 g de isoprenol con 32 g de metanol (solución B). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 10 g de agua con 3,5 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 6 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

En este caso se añadió la solución A a lo largo de 40 minutos con una velocidad de dosificación de 120 g/h.

La solución B se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 40 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 61 g/h.

5 La solución C se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 40 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 21 g/h.

La solución D se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 10 g/h.

A continuación se retiró el metanol a presión reducida. La solución de polímero acuosa remanente se ajustó con una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

10 El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 49 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 4000 g/mol.

Ejemplo 7

Terpolímero de IP/ AS / ALS (15/65/20)

15 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 115 g de agua desionizada, 21 g de alilsulfonato de sodio, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,01 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C. En un recipiente independiente de alimentación se mezclaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso con 64 g de agua (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se cargaron 16,5 g de isoprenol (solución B). En otro
20 recipiente independiente de alimentación se mezclaron 10 g de agua con 3,5 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 6 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

25 En este caso se añadió la solución A a lo largo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 145 g/h. La solución B se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 16,5 g/h.

La solución C se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 13,5 g/h.

30 La solución D se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 12 g/h.

A continuación se retiró el metanol a presión reducida. La solución de polímero acuosa remanente se ajustó con una solución aproximadamente al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 38 % en peso. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 6200 g/mol.

35 Ejemplo 8

Terpolímero de IP / AS / ALS (20/60/20)

40 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 140 g de agua desionizada, 31 g de alilsulfonato de sodio, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,02 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C. En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 81 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro
45 recipiente independiente de alimentación se cargaron 24 g de isoprenol (solución B). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 15 g de agua con 3 g de 2-mercaptoetanol (solución C). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 14 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

La solución A se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 80 g/h.

50 La solución B se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 24 g/h.

La solución C se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 18 g/h.

La solución D se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 70 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 20 g/h.

- 5 A continuación se ajustó la solución de polímero obtenida con una solución aproximadamente al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 41 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 8 100 g/mol.

Ejemplo Comparativo A

- 10 Poli(ácido acrílico) A

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 fosfórico y se calentaron en atmósfera de nitrógeno a 98 °C de temperatura interna. A esta temperatura se añadieron mediante dosificación 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 por separado y en paralelo con agitación. El ácido acrílico se añadió mediante dosificación 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. Después del final de 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 98 °C de temperatura interna y se continuó polimerizando todavía durante 1 hora a 98 °C. Después se enfrió la solución de polímero a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución de polímero clara y ligeramente viscosa con un valor de pH de 6,9 y un contenido de sólidos del 43,5 %. El peso molecular promedio en peso (Mw) ascendió a 4450 g/mol.

Ejemplo Comparativo B

Copolímero de AS / AMPS (80/20)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 100 g de agua desionizada, 0,5 g de 2-mercaptoetanol y 0,01 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C. En un recipiente independiente de alimentación se facilitaron 88 g de ácido acrílico al 90 % en peso (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 40 g de una solución acuosa al 50 % en peso de AMPS con 3,5 g de 2-mercaptoetanol (solución B). En paralelo a esto se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución C). Después se añadieron 6 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B y la solución C a la capa previa agitada.

La solución A se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 88 g/h.

- 35 La solución B se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 44 g/h.

La solución C se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 10 g/h.

- 40 A continuación se ajustó la solución de polímero obtenida con una solución aproximadamente al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 39 % en peso. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 6500 g/mol.

Ejemplo Comparativo C

Terpolímero de AS / AMPS / tBAM (70:20:10)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios equipos de alimentación se dispusieron 70 g de agua desionizada, 0,25 g de 2-mercaptoetanol y 0,02 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se atemperaron a una temperatura de inicio de la polimerización de 20 °C (capa previa). En un recipiente independiente de alimentación se neutralizaron 80 g de ácido acrílico al 90 % en peso con 62 g de hidróxido de sodio al 50 % (solución A). En otro recipiente independiente de alimentación se mezclaron 41 g de una solución acuosa al 50 % en peso de AMPS con 4 g de 2-mercaptoetanol (solución B). En otra solución de alimentación se mezclaron 12 g de terc-butylacrilamida con 45 g de metanol (solución C).

En paralelo a esto se preparó una solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS empresa Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución D). Después se añadieron 6 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla de capa previa. Al mismo tiempo se comenzó con la adición de la solución A, la solución B, la solución C y la solución D a la capa previa agitada.

5 En este caso se añadió la solución A a lo largo de 60 minutos con una velocidad de dosificación de 80 g/h.

La solución B se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 45 g/h.

La solución C se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 47 g/h.

10 La solución D se añadió a lo largo del periodo de tiempo mencionado de 70 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 15 g/h.

A continuación se retiró el metanol a presión reducida. La solución de polímero acuosa remanente se ajustó con una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 2,6.

15 El copolímero obtenido se produjo en una solución incolora que presentaba un contenido de sólidos del 40 % en peso. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 5800 g/mol.

Ensayo de inhibición de carbonato de calcio

20 Una solución de NaHCO₃, Mg₂SO₄, CaCl₂ y polímero se agita durante 2 h a 70 °C en el baño de agua. Después de la filtración de la solución todavía caliente a través de un filtro Millex de 0,45 µm se establece el contenido de Ca del filtrado mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado de forma inductiva (ICP-OES) y se establece, mediante comparación antes/después, la inhibición de CaCO₃ en % de acuerdo con la siguiente fórmula I.

Condiciones:

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 al 100 %	3 mg/l
Temperatura	70 °C
Tiempo	2 horas
pH	8,0-8,5

Fórmula I:

25 **Inhibición de CaCO₃ (%) = $\frac{\text{mg (Ca}^{2+}) \text{ después de 24 h} - \text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor de ensayo en blanco después de 24 h}}{\text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor cero} - \text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor de ensayo en blanco después de 24 h}} \times 100$**

Ensayo de inhibición de sulfato de calcio

30 Una solución de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ y polímero se agitó durante 24 h a 70 °C en el baño de agua. Después de la filtración de la solución todavía caliente a través de un filtro Millex de 0,45 µm se establece el contenido de Ca del filtrado mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado de forma inductiva (ICP-OES) y se establece, mediante comparación antes/después, la inhibición de CaSO₄ en % de acuerdo con la siguiente fórmula II.

Condiciones:

Ca ²⁺	2940 mg/l
SO ₄ ²⁻	7200 mg/l
Na ⁺	6400 mg/l
Cl ⁻	9700 mg/l

ES 2 568 912 T3

Polímero al 100 % 5 mg/l (al 100 %)

Temperatura	90 °C
Tiempo	24 horas
pH	8,0-8,5

Fórmula II:

5 **Inhibición de CaSO_4 (%) = $\frac{\text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ después de 24 h} - \text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ valor de ensayo en blanco después de 24 h}}{\text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ valor cero} - \text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ valor de ensayo en blanco después de 24 h}} \times 100$**

Ensayo de inhibición de fosfato de calcio

10 Una solución de H_3PO_4 , CaCl_2 , NaHCO_3 , MgSO_4 y polímero se agitó durante 24 h a 70 °C en el baño de agua. Después de la filtración de la solución todavía caliente a través de un filtro Miledex de 0,45 μm se establece el contenido de fosfato del filtrado mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado de forma inductiva (ICP-OES) y se establece, mediante comparación antes/después, la inhibición de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en % de acuerdo con la siguiente fórmula III:

Condiciones:

Ca^{2+}	148 mg/l
Mg^{2+}	38 mg/l
PO_4^{3-}	10 mg/l
SO_4^{2-}	157 mg/l
Cl^-	263 mg/l
Na^+	146 mg/l
HCO_3^-	388 mg/l
Polímero al 100 %	15 mg/l
Temperatura	70 °C
Tiempo	24 horas
pH	8,0 al 8,5

Fórmula III:

15 **Inhibición de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (%) = $\frac{\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}) \text{ después de 24 h} - \text{mg}(\text{PO}_4^{3-}) \text{ valor de ensayo en blanco después de 24 h}}{\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}) \text{ valor cero} - \text{mg}(\text{PO}_4^{3-}) \text{ valor de ensayo en blanco después de 24 h}} \times 100$**

En la siguiente Tabla están resumidos los resultados de los ensayos.

N.º	Monómeros	% en peso	M_w g/mol	Inhibición de CaCO_3 en %	Inhibición de CaSO_4 en %	Inhibición de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en %
1	IP/AS/AMPS	10/70/20	4900	69	35	87
2	IP/AS/AMPS	10/70/20	10.000	74	34	90
3	IP/AS/AMPS	15/60/25	6500	72	41	88
4	IP/AS/AMPS	20/60/20	11.000	75	35	86
5	IP/AS/ALS	10/70/20	5400	66	36	79
6	IP/AS/ALS	10/75/15	4000	63	38	80
7	IP/AS/ALS	15/65/25	6200	60	25	83
8	IP/AS/ALS	20/60/20	8100	70	32	82
A	Poli(ácido acrílico) A		4500	60	15	3
B	AS/AMPS	80/20	6500	66	28	70
C	AS/AMPS/ tBAM	70/20/10	5800	45	29	72

ES 2 568 912 T3

(continuación)

N.º	Monómeros	% en peso	M _w g/mol	Inhibición de CaCO ₃ en %	Inhibición de CaSO ₄ en %	Inhibición de Ca ₃ (PO ₄) ₂ en %
Abreviaturas: IP = isoprenol AS = ácido acrílico ALS = sal de sodio de ácido alilsulfónico AMPS = ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico tBAM = terc-butylacrilamida						

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros de
- (a) del 5 al 40 % en peso de isoprenol,
 (b) del 5 al 93 % en peso de al menos un ácido monocarboxílico C₃ a C₈ monoetilénicamente insaturado, de un anhídrido o una sal del mismo,
 (c) del 2 al 90 % en peso de uno o varios monómeros que contienen grupos ácido sulfónico.
2. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** el ácido monocarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado (b) está seleccionado del grupo compuesto por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético y ácido crotonico.
3. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizados porque** el ácido monocarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado (b) es ácido acrílico o ácido metacrílico.
4. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** el monómero que contiene grupos ácido sulfónico (c) está seleccionado del grupo compuesto por ácido 1-acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico (ALS) y ácido metalilsulfónico.
5. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizados porque** el monómero que contiene grupos ácido sulfónico (c) es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) o ácido alilsulfónico.
6. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados porque** su peso molecular promedio en peso asciende a de 2000 a 20 000 g/mol.
7. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizados porque** están contenidos del 5 al 30 % en peso de isoprenol (a), del 50 al 80 % en peso del ácido carboxílico C₃ a C₈ monoetilénicamente insaturado (b) y del 10 al 30 % en peso del monómero que contiene grupos ácido sulfónico (c).
8. Procedimiento para la preparación de copolímeros de
- (a) del 5 al 40 % en peso de isoprenol,
 (b) del 5 al 93 % en peso de al menos un ácido monocarboxílico C₃ a C₈ monoetilénicamente insaturado, de un anhídrido o una sal del mismo,
 (c) del 2 al 90 % en peso de uno o varios monómeros que contienen grupos ácido sulfónico,
- en el que los monómeros (a), (b) y (c) se polimerizan en presencia de un iniciador de química redox y un regulador a una temperatura en el intervalo de 10 a 80 °C.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el iniciador de química redox comprende un peróxido y un reductor.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el iniciador de química redox comprende adicionalmente una sal de hierro.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado porque** el iniciador de química redox comprende peróxido de hidrógeno como peróxido.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** el iniciador de química redox comprende como reductor hidroximetanosulfonato de sodio o ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético de sodio.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado porque** el regulador comprende un compuesto mercaptánico.
14. Uso de los copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como inhibidores de depósito en sistemas que conducen agua.
15. Uso de los copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la inhibición de la precipitación y la deposición de sales de calcio o sales de magnesio en sistemas que conducen agua.
16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15 para la inhibición de la precipitación y la deposición de carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio o fosfonato de calcio.
17. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16 en instalaciones de desalinización de agua marina, instalaciones de desalinización de agua salobre, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de calderas.