

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 392**

51 Int. Cl.:

**C08F 20/06** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

**C08L 33/02** (2006.01)

**C09C 3/04** (2006.01)

**C09C 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2013** **E 13779289 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016** **EP 2900708**

54 Título: **Procedimiento de polimerización del ácido (met)acrílico en solución, soluciones de polímeros obtenidas y sus usos**

30 Prioridad:

**26.09.2012 FR 1259043**

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

**14.10.2016**

73 Titular/es:

**COATEX (100.0%)  
35 rue Ampère  
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**SUAU, JEAN-MARC;  
JACQUEMET, CHRISTIAN y  
MONGOIN, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

ES 2 586 392 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

**5 Procedimiento de polimerización del ácido (met)acrílico en solución, soluciones de polímeros obtenidas y sus usos**

10 La presente invención se refiere al dominio técnico de la polimerización radical del ácido (met)acrílico. De modo más preciso, la presente invención concierne a un nuevo procedimiento de polimerización radical, los polímeros así obtenidos y sus aplicaciones en la industria.

15 Los procedimientos de polimerización radical requieren clásicamente la puesta en contacto en al menos un disolvente de los monómeros a polimerizar, un agente de transferencia de cadena, una fuente de radicales libres y eventualmente un catalizador.

20 El objetivo principal cuando se trata de un procedimiento de polimerización es la obtención de un polímero que presenta una masa molecular adaptada a la aplicación que se desea hacer del mismo. La presente invención pretende la obtención de polímeros de masa molecular inferior a 8000 g/mol, por ejemplo del orden de 6000 g/mol.

Existen diferentes procedimientos de polimerización radical.

25 En primer lugar pueden citarse los métodos que utilizan disolventes orgánicos tales como alcoholes secundarios como el isopropanol. Estos métodos no son satisfactorios hoy en día, dado que generan compuestos orgánicos volátiles (COV o, en inglés, VOC). Por una parte, es necesario eliminar estos disolventes al final de la reacción, lo que tiene por efecto complicar el procedimiento industrial de preparación del polímero. Por otra parte, los efectos de estos disolventes sobre la salud y sobre el ambiente están reconocidos como muy perniciosos, por lo que se procura evitar su producción. Por último, incluso después de purificación (destilación), quedan siempre trazas de disolvente en la solución de polímeros.

Existen otros métodos de síntesis de polímeros poliacrílicos que tienen lugar en agua y no generan compuestos orgánicos volátiles.

35 En estos procedimientos, se puede utilizar agua oxigenada que juega el papel de iniciador, así como, por ejemplo, sulfato de cobre que juega el papel de catalizador y de agente de transferencia de cadena. Sin embargo, para obtener un polímero que presente una masa molecular inferior a 8000 g/mol, por ejemplo del orden de 6000 g/mol, es necesario incorporar cantidades importantes de catalizador, lo que genera cantidades importantes de subproductos contaminantes.

40 Alternativamente, se utiliza el ácido tioláctico, u otro mercaptano RSH, como agente de transferencia de cadena suplementario pero, una vez más, para obtener un polímero que presente una masa molecular inferior a 8000 g/mol, por ejemplo del orden de 6000 g/mol, es preciso incorporar cantidades importantes de ácido tioláctico o, de manera más general, de agente de transferencia.

45 Otros procedimientos han recurrido al hipofosfito de sodio, de fórmula química  $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ , como agente de transferencia de cadena y de oxidorreducción, en presencia de agua oxigenada o de generador de radicales. Esto presenta el inconveniente principal de requerir cantidades importantes de hipofosfito de sodio, recuperándose una fracción del fósforo injertada en el polímero, y recuperándose otra fracción del fósforo en forma de sales fosfato en las aguas de proceso. Esto constituye, por una parte, un inconveniente durante la utilización del polímero, y por otra parte, un contaminante para el ambiente.

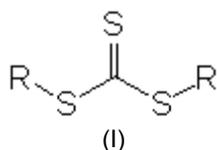
50 Entre los diferentes procedimientos de polimerización radical, se puede citar igualmente la polimerización radical controlada de tipo RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) que permite realizar la polimerización viva de un monómero. El principio de la polimerización viva por vía RAFT se describe en el documento WO 98/01478. El agente de transferencia de cadena así como el monómero a polimerizar se cargan inicialmente en un reactor, así como el generador de radicales, a fin de que el procedimiento induzca un cambio de funcionalidad sobre las cadenas en crecimiento (Macromolecules; 10 de julio 2012, vol. 15, nº 13, p. 5321-5342). Se añade a continuación la fuente de radicales libres, se calienta y se continúa la reacción hasta obtener un polímero que presenta la masa molecular esperada. De hecho, es posible con un procedimiento de este tipo controlar con precisión las condiciones de reacción a fin de obtener un polímero de la masa molecular deseada. Un procedimiento de este tipo permite además obtener polímeros que presentan índices bajos de polidispersidad IP (denominada también índice de polimolecularidad), lo que los hace particularmente eficaces para ciertas aplicaciones. No obstante, las tasas de conversión del ácido acrílico descritas en este documento son muy bajas.

65

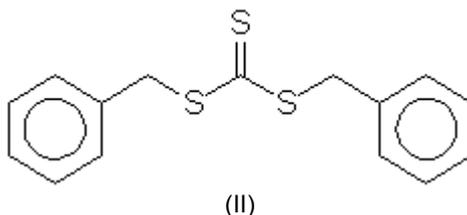
Los documentos WO 02/070571 y WO 2005/095466 describen por su parte un procedimiento de polimerización radical controlada del ácido acrílico por medio de agentes de transferencia de cadena sulfurados, que permite obtener una tasa excelente de conversión de los monómeros.

5 El documento WO 2006/024706 describe polímeros de ácidos acrílicos obtenidos por un procedimiento de tipo RAFT y las diversas utilidades de estos polímeros.

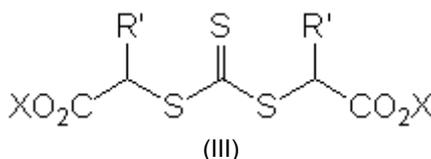
De modo más preciso, el documento WO 02/070571 describe particularmente compuestos tritiocarbonatos de tipo (I), entre ellos el tritiocarbonato de dibencilo (II). Los documentos WO 2005/095466 y WO 2006/024706, por su parte, describen tritiocarbonatos muy particulares solubles en agua del tipo (III). Las fórmulas de estos compuestos se dan a continuación



15 según la cual R representa una cadena alquilo, arilo, que puede estar sustituida o no.



20



25 Según un modo de realización preferente descrito en los documentos WO 2005/095466 y WO 2006/024706, los grupos X y R' son tales que:

- X representa Na o H y
- R' representa una cadena alquilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono.

30

Para realizar una polimerización radical controlada de tipo RAFT, y obtener así un polímero de la masa molecular esperada que presente un índice IP satisfactorio, es importante introducir en el medio de reacción una cantidad disponible de agente de transferencia de cadena o, dicho de otro modo, utilizar una cantidad de agente de transferencia de cadena tal que cada cadena a polimerizar esté funcionalizada por un agente de transferencia de cadena. Además, es importante que este agente de transferencia de cadena esté disponible ya cuando se inicia la polimerización, es decir cuando se calienta el reactor de polimerización y se generan radicales. Esto implica que deben utilizarse cantidades importantes de agente de transferencia de cadena en un procedimiento de polimerización radical controlada de tipo RAFT.

40 A pesar de todas las ventajas resultantes de una polimerización RAFT, la utilización de tales cantidades de agente de transferencia de cadena presenta cierto número de inconvenientes.

En primer lugar, se ha comprobado que los agentes de transferencia de cadena son productos caros, lo que tiene una incidencia no despreciable en el coste del polímero obtenido.

45

Además, cuando se utilizan agentes de transferencia de cadena sulfurados tales como los descritos en los documentos WO 02/070571, WO 2005/095466 y WO 2006/024706, se constata que el polímero proveniente de tal procedimiento de polimerización radical controlada de tipo RAFT contiene en su esqueleto el agente de transferencia de cadena o residuos del mismo. Esto puede ponerse de manifiesto particularmente por análisis RMN. Por tanto, es necesario hidrolizar, por ejemplo con sosa NaOH, el producto proveniente del procedimiento, lo que constituye una etapa suplementaria en el mismo. Además, se constata que una fracción de estos compuestos va a degradarse en subproductos sulfurados libres de tipo CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, y encontrarse de nuevo en la solución acuosa del polímero final y en las aguas de vertido del procedimiento, pudiendo así tener un impacto negativo

50

sobre el ser humano y sobre el ambiente. Además, la presencia de estos subproductos sulfurados en la solución acuosa genera durante la utilización del polímero desprendimientos gaseosos nocivos para el ser humano. Esto es particularmente cierto cuando el polímero se utiliza como agente dispersante o adyuvante para la molienda de materias minerales, por ejemplo durante la molienda del carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ .

5 El sulfuro de carbono, de fórmula química  $\text{CS}_2$ , es un producto particularmente tóxico que es susceptible de perjudicar a la fertilidad. El sulfuro de hidrógeno, de fórmula química  $\text{H}_2\text{S}$ , es un gas ácido maloliente, muy nocivo para los organismos acuáticos y que puede resultar mortal por inhalación. Debe indicarse además que los mercaptanos presentan los mismos inconvenientes que el sulfuro de hidrógeno. Las autoridades reglamentarias exigen una clasificación precisa de tales subproductos en las soluciones de polímeros susceptibles de contener los mismos, comprendidos umbrales de concentración relativamente baja.

10 Un objeto de la presente invención es proponer un procedimiento que permite obtener una solución acuosa de polímeros que contiene menos subproductos del tipo sulfuro de carbono o sulfuro de hidrógeno, a fin de reducir los riesgos sobre el ser humano y sobre el ambiente durante la síntesis del polímero, pero igualmente durante la utilización de la solución polimérica, en particular para la molienda de materias minerales.

Otro objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de un polímero.

20 Otro objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de un polímero del ácido (met)acrílico que presenta una masa molecular inferior a 8000 g/mol, por ejemplo inferior a 7000 g/mol.

Otro objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de un polímero poliacrílico sin disolvente, es decir que no genera compuestos orgánicos volátiles.

25 Otro objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de un polímero que presenta un índice IP satisfactorio controlando al mismo tiempo los costes asociados al procedimiento.

30 Otro objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de un polímero que no comprende en su esqueleto átomos de azufre o de fósforo provenientes de los reactivos de polimerización y que es, a pesar de todo, de peso molecular bajo.

Otro objeto adicional de la presente invención es reducir la cantidad de contaminantes en las aguas del procedimiento, ligados a la utilización de reactivos que comprenden azufre y fósforo.

35 Los inventores han descubierto de manera sorprendente un procedimiento de preparación sin disolvente de un polímero del ácido (met)acrílico en solución, presentando dicho polímero una masa molecular inferior a 8000 g/mol y un índice de polidispersabilidad IP comprendido entre 2 y 3, que comprende las etapas siguientes:

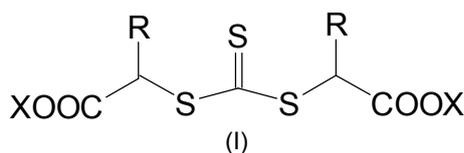
40 a) se introduce agua en un reactor de síntesis, y eventualmente un catalizador a base de sales metálicas hidrosolubles,

b) se calienta el reactor a una temperatura de al menos  $60^\circ\text{C}$ ,

45 c) se introducen en el reactor, de manera continua y simultánea, los compuestos siguientes:

b1) el o los monómero(s) (met)acrílico(s) a polimerizar

50 b2) al menos un compuesto de fórmula (I):



55 según la cual:

- X representa Na, K o H, y

- R representa una cadena alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono

60 b3) un sistema iniciador de polimerización,

estando comprendido el porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto de fórmula (I) y dicho (o dichos) monómero(s) (met)acrílico(s) entre 0,1 y 2,5%.

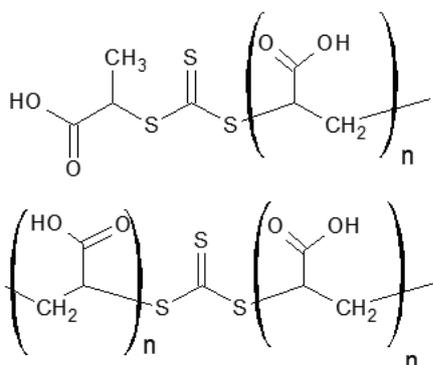
El procedimiento de la presente invención permite de hecho obtener polímeros que presentan una masa molecular inferior a 8000 g/mol, por ejemplo inferior a 7000 g/mol, y por ejemplo del orden de 6000 g/mol.

- 5 Según un modo de realización de la presente invención, los polímeros presentan una masa molecular superior a 500 g/mol, por ejemplo superior a 1000 g/mol.

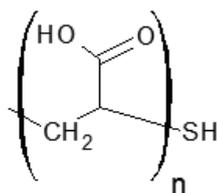
10 La solución acuosa de polímeros así obtenida se caracteriza por que, sin que sea necesario proceder a tratamiento alguno, por ejemplo neutralización de la misma, se obtiene un grado de pureza polimérica tal que el porcentaje molar (mol/mol) entre los polímeros sulfurados del ácido (met)acrílico y los polímeros del ácido (met)acrílico totales es inferior a 0,1%, tal como se mide por RMN y espectroscopía de difusión o método DOSY.

15 DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) es una técnica de RMN en dos dimensiones que permite determinar la estructura de los compuestos orgánicos en mezcla sin separación física previa. Las moléculas se discriminan en función de su coeficiente de autodifusión D, es decir en función de su radio hidrodinámico. De esto resulta una gráfica 2D en la que figuran manchas que correlacionan cada señal RMN con un coeficiente D, lo que permite aislar el espectro RMN de cada uno de los compuestos de la mezcla.

20 Por "polímeros sulfurados del ácido (met)acrílico", se entienden polímeros que comprenden una estructura central de tritocarbonato, por ejemplo de las fórmulas siguientes:



25 o polímeros que comprenden extremos de cadena tiol, por ejemplo de las fórmulas siguientes:



30 Así, el procedimiento de la presente invención que no es un procedimiento de polimerización radical de tipo RAFT (dada, por una parte, la cantidad de compuestos de fórmula (I) utilizada y, por otra parte, el orden de introducción de los reactivos en el reactor de síntesis) permite obtener una solución acuosa de polímeros que, ventajosamente, por una parte, comprende menos polímeros sulfurados del ácido (met)acrílico que una solución de polímeros obtenida como resultado de un procedimiento de polimerización radical de tipo RAFT; y por otra parte, el hecho de que la propia solución obtenida por el procedimiento comprende menos subproductos de reacciones de tipo H<sub>2</sub>S o CS<sub>2</sub> que la solución de polímeros obtenida como resultado de un procedimiento de polimerización radical del tipo RAFT. Aun cuando el índice de polidispersabilidad del polímero poli(met)acrílico obtenido sea superior al que se puede obtener por un procedimiento de polimerización radical de tipo RAFT, una solución acuosa de este tipo de polímeros obtenida según el procedimiento de la presente invención lleva consigo un grado de pureza mayor que una solución obtenida por un procedimiento de polimerización radical de tipo RAFT. Este mayor grado de pureza no habría podido obtenerse por la utilización de un procedimiento clásico o por medio de técnicas de purificación, por lo que la solución acuosa de polímeros según la presente invención debe ser reconocida como nueva frente a las soluciones acuosas de polímeros del arte anterior.

45 Así, el procedimiento de la invención permite reducir la contaminación del polímero obtenido, así como la producción de subproductos contaminantes tipo CS<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S, por el hecho de que el porcentaje másico entre el compuesto de fórmula (I) y los monómeros a polimerizar se reduce a un valor comprendido entre 0,1 y 2,5%.



Por "el o los monómero(s) (met)acrílico(s) a polimerizar", se entiende que el procedimiento de la invención está encaminado a fabricar un polímero constituido exclusivamente por ácido acrílico (homopolímero de ácido acrílico), o un polímero constituido exclusivamente por ácido metacrílico (homopolímero de ácido metacrílico) o, alternativamente, un polímero constituido por una mezcla de ácido acrílico y de ácido metacrílico (copolímero ácido acrílico-ácido metacrílico). En este último caso, según un aspecto de la invención, la ratio molar entre ácido acrílico y ácido metacrílico puede variar entre 1:100 y 100:1, por ejemplo entre 1:1 y 100:1, o entre 1:1 y 50:1.

Por "un sistema iniciador de polimerización" o "sistema cebador de polimerización", se entiende un sistema capaz de iniciar la polimerización de los monómeros. Se trata clásicamente de un compuesto químico que tiene la capacidad de generar radicales libres.

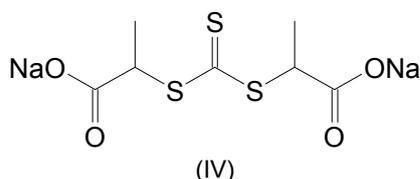
Según un aspecto de la presente invención, el sistema iniciador de polimerización se selecciona dentro del grupo constituido por el agua oxigenada, los persulfatos de sodio, los persulfatos de potasio, los persulfatos de amonio, los hidroperóxidos y una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

Según otro aspecto de la presente invención, el sistema iniciador de polimerización es el agua oxigenada (peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Según un aspecto de la presente invención, se introduce en el reactor de síntesis en la etapa a) del procedimiento un catalizador a base de sales metálicas hidrosolubles seleccionadas dentro del grupo constituido por el sulfato de cobre, el sulfato de hierro y una mezcla de estos compuestos.

Según otro aspecto adicional de la presente invención, el porcentaje másico (peso/peso) entre dicho catalizador a base de sales metálicas hidrosolubles y dicho (o dichos) monómero(s) (met)acrílico(s) está comprendido entre 0,01 y 3%, por ejemplo entre 0,5 y 2,5%.

Según otro aspecto de la presente invención, dicho al menos un compuesto de fórmula (I) es el tritiocarbonato de dipropilo (DPTTC, CAS No. 6332-91-8) o sus sales, por ejemplo su sal disódica (tritiocarbonato de dipropionato de sodio, CAS No. 86470-33-2), tal como se representa por la fórmula (IV) siguiente:



Los polímeros se caracterizan generalmente por dos índices/magnitud/valor:

- el índice de polimolecularidad IP (denominado también de manera equivalente polidispersidad PD); y
- la masa molecular en peso.

El índice de polimolecularidad corresponde a la distribución de las masas molares de las diferentes macromoléculas en el seno del polímero. Si todas las macromoléculas presentan una misma longitud (y por tanto una misma masa molecular), este índice está próximo a 1. Por el contrario, si las macromoléculas presentan longitudes diferentes (y por tanto masas moleculares diferentes), el índice IP es superior a 1. Para que el polímero constituya un agente dispersante eficaz o adyuvante para la molienda eficaz de materias minerales, se intenta generalmente aproximarse todo lo posible al valor del IP de 1. Esta eficacia se mide por ejemplo por la cantidad de materia mineral susceptible de ser dispersada o molida en agua sin que, no obstante, la viscosidad de la suspensión producida haga que esta última sea imposible de manipular, transportar o bombear.

Conforme a la presente invención, el polímero en solución obtenido según el procedimiento descrito presenta una masa molecular inferior a 8000 g/mol y un índice de polidispersabilidad IP comprendido entre 2 y 3.

Un análisis RMN asociado a la espectroscopía de difusión permite poner de relieve la eventual presencia de meros provenientes de la fórmula (I) en el extremo de la cadena de los polímeros según la invención. El método RMN y la espectroscopía de difusión son conocidos por el especialista en la materia.

Los espectros RMN (1D y 2D) pueden realizarse por ejemplo en un espectrómetro Bruker AV500 equipado con una sonda TXI (1H/13C/31P) de 5 mm. Las muestras se ponen en solución en agua deuterada y se examinan por RMN <sup>1</sup>H con presaturación de la señal del agua y en RMN <sup>13</sup>C: experimentos 1D y 2D (correlaciones <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C a simple y larga distancia).

Según un aspecto de la presente invención, las condiciones de reacción son tales que la tasa de conversión de los monómeros a polimerizar es superior a 99%.

5 La cantidad de monómeros residuales (ácido acrílico o ácido metacrílico) puede evaluarse por Cromatografía Líquida a Alta Resolución (CLAR). En este método, los componentes constitutivos de la mezcla se separan sobre una fase estacionaria, y son detectados por un detector UV. Después de la calibración del detector, puede obtenerse, a partir del área del pico correspondiente al compuesto acrílico, la cantidad de ácido (met)acrílico residual.

10 Este método se describe particularmente en el manual "Química Orgánica Experimental", por M. Chavanne, A. Julien, G.J. Beaudoin, E. Flamand, segunda Edición, Ediciones Módulo, capítulo 18, páginas 271-325.

15 Según otro aspecto de la presente invención, las condiciones de reacción son tales que la tasa de conversión de los monómeros a polimerizar es superior a 99,5%. En este caso, la cantidad de monómeros residuales es inferior a 0,5% o inferior a 5000 ppm.

20 Según otro aspecto de la presente invención, las condiciones de reacción son tales que la tasa de conversión de los monómeros a polimerizar es superior a 99,7%. En este caso, la cantidad de monómeros residuales es inferior a 0,3% o inferior a 3000 ppm.

Según un aspecto de la presente invención, conforme a la etapa b) del procedimiento, se calienta el reactor a una temperatura de al menos 80°C, por ejemplo al 95°C.

25 Según otro aspecto de la invención, el procedimiento no comprende etapa alguna de eliminación de los subproductos de reacción después de la etapa c) de polimerización.

30 La presente invención concierne igualmente a una solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico, caracterizada por que la misma se obtiene por el procedimiento según la invención, presentando dichos polímeros una masa molecular inferior a 8000 g/mol y un índice de polidispersabilidad IP comprendido entre 2 y 3, siendo el porcentaje molar (mol/mol) entre los polímeros sulfurados del ácido (met)acrílico y los polímeros del ácido (met)acrílico totales inferior a 0,1%, tal como se mide por RMN.

35 Según un aspecto de la presente invención, esta solución de polímeros contiene una cantidad de monómero(s) (met)acrílico(s) no polimerizado(s) inferior a 2% en peso, tal como se determina por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR).

Según un modo de realización de la invención, esta solución de polímeros contiene una cantidad de monómero(s) (met)acrílico(s) no polimerizado(s) inferior a 0,3% en peso.

40 Según otro modo de realización de la invención, esta solución de polímeros contiene una cantidad de monómero(s) (met)acrílico(s) no polimerizado(s) inferior a 0,1% en peso.

45 Según un aspecto de la invención, esta solución se caracteriza por que la misma contiene una cantidad de subproductos CS<sub>2</sub> inferior a 0,1% en peso, tal como se determina por cromatografía gaseosa y espectroscopía de masa.

Según un modo de realización de la invención, esta solución de polímeros contiene una cantidad de subproductos CS<sub>2</sub> inferior a 0,05% en peso, es decir inferior a 500 ppm.

50 Según otro modo de realización de la invención, esta solución de polímeros contiene una cantidad de subproductos CS<sub>2</sub> inferior a 0,01% en peso, es decir inferior a 100 ppm.

55 Según otro modo adicional de realización, esta solución de polímeros contiene una cantidad de subproductos CS<sub>2</sub> inferior a 50 ppm.

Según un aspecto de la invención, esta solución se caracteriza por que contiene una cantidad de subproductos H<sub>2</sub>S inferior a 0,01% en peso, tal como se determina por cromatografía gaseosa y espectroscopía de masa.

60 La presente invención concierne finalmente a las diferentes utilizaciones de la solución acuosa de polímeros según la invención.

La invención concierne en particular al uso de una solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico según la invención como agente adyuvante para la molienda y/o adyuvante para la co-molienda de materias minerales.

65 Por "materia mineral", se entiende una materia mineral seleccionada dentro del grupo constituido por el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomitas, el caolín, el talco, el yeso, la cal, la magnesia, el dióxido de titanio, el

5 satén blanco, el trióxido de aluminio o incluso el trihidróxido de aluminio, las sílices, la mica y la mezcla de estas cargas entre sí, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio o el trióxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales, o incluso las co-estructuras de los minerales como las co-estructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, o sus mezclas, y dichas materias minerales se seleccionan preferentemente entre el carbonato de calcio natural o sintético o el talco o sus mezclas, y las mismas se seleccionan muy preferentemente entre el carbonato de calcio natural o sintético o sus mezclas.

10 La invención concierne igualmente al uso de una solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico según la invención para dispersar partículas de materia mineral en solución.

Según un modo de realización, la solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico tal como se obtiene por el procedimiento según la invención se utiliza para dispersar partículas de carbonato de calcio en solución.

15 La invención concierne también al uso de una solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico según la invención para preparar una suspensión de materia mineral, por ejemplo una suspensión de carbonato de calcio.

### EJEMPLOS

20 En cada uno de los ejemplos siguientes, la masa molecular de los polímeros según la invención se determina por Cromatografía de Exclusión Estérica (CEE) o en inglés "Gel Permeation Chromatography" (GPC).

25 Tal técnica utiliza un aparato de cromatografía líquida de la marca WATERS™ dotado de un detector. Este detector es un detector de concentración refractométrico de la marca WATERS™.

30 Este aparato de cromatografía líquida está dotado de una columna de exclusión estérica convenientemente seleccionada por el especialista en la materia a fin de separar los diferentes pesos moleculares de los polímeros estudiados. La fase líquida de elución es una fase acuosa ajustada a pH 9,00 por sosa 1N que contiene 0,05M de NaHCO<sub>3</sub>, 0,1M de NaNO<sub>3</sub>, 0,02M de trietanolamina y 0,03% de NaN<sub>3</sub>.

35 De manera detallada, según una primera etapa, se diluye hasta 0,9% de materia seca la solución de polimerización en el disolvente de solubilización de la CEE, que corresponde a la fase líquida de elución de la CEE a la que se añade 0,04% de dimetilformamida que juega el papel de marcador de caudal o patrón interno. Se filtra luego a 0,2 µm. Se inyectan a continuación 100 µL en el aparato de cromatografía (eluyente: una fase acuosa ajustada a pH 9,00 por sosa 1N que contiene 0,05M de NaHCO<sub>3</sub>, 0,1M de NaNO<sub>3</sub>, 0,02M de trietanolamina y 0,03% de NaN<sub>3</sub>).

40 El aparato de cromatografía líquida contiene una bomba isocrática (WATERS™ 515) cuyo caudal está ajustado a 0,8 ml/min. El aparato de cromatografía comprende además un horno que comprende a su vez en serie el sistema de columnas siguiente: una precolumna de tipo GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 6 cm de longitud y 40 mm de diámetro interior, y una columna lineal de tipo ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 30 cm de longitud y 7,8 mm de diámetro interior. El sistema de detección, por su parte, se compone de un detector refractométrico de tipo RI WATERS™ 410. El horno se lleva a la temperatura de 60°C, y el refractómetro se lleva a la temperatura de 45°C.

45 El aparato de cromatografía está calibrado por patrones de poliacrilato de sodio en polvo de diferentes masas moleculares certificadas por el proveedor: POLYMER STANDARD SERVICE o AMERICAN POLYMER STANDARDS CORPORATION.

50 El índice de polidispersabilidad IP del polímero es la ratio de la masa molecular media ponderal (Mw) a la masa molecular numérica (Mn).

55 La cantidad de monómeros residuales se mide según técnicas clásicas, conocidos por el especialista en la materia, por ejemplo por Cromatografía Líquida a Alta Resolución (CLAR).

### Ejemplo 1

60 Este ejemplo tiene por objeto ilustrar la preparación de polímeros de ácido (met)acrílico según la invención, por utilización de una sal de dipropionato tritricarbonato (DPTTC) en porcentaje másico (peso/peso) entre dicha sal de DPTTC y dicho (o dichos) monómero(s) (met)acrílico(s) comprendido entre 0,1 y 2,5% (invención) o fuera de esta gama (fuera de la invención).

65 **Ensayo 1 - Técnica anterior**

## ES 2 586 392 T3

Este ensayo ilustra un procedimiento de preparación de un polímero por medio de una polimerización radical controlada de tipo RAFT.

- 5 Se cargan en el reactor de síntesis de vidrio provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 328 g de agua, 94 g de agente de transferencia de cadena DPTTC 29% (es decir 27 g de DPTTC 100% o 0,092 moles).  
Se calienta hasta alcanzar una temperatura de 95°C.
- 10 Se vierten, en el tiempo de 2 horas, 328 g de ácido acrílico 100% (es decir 4,558 moles) y paralelamente al ácido acrílico, la fuente de radicales libres, en este caso 4 g de persulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_8$  (es decir 0,017 mol) disueltos en 76 g de agua y 1,15 g de metabisulfito de sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_5$  (es decir 0,006 mol) disueltos en 76 g de agua.
- 15 Se mantiene a continuación la temperatura durante 2 horas, y se trata luego inyectando 3,2 g de agua oxigenada de 130V diluida en 46 g de agua.  
  
Se neutraliza a continuación bajo agitación con 381 g de sosa al 50% diluida en 48 g de agua.
- 20 Por último, la mezcla se trata, siempre a 95°C, con una solución constituida por 7,83 g de persulfato de sodio disuelto en 15 g de agua y una solución de 5,59 g de agua oxigenada y se reanuda la cocción durante 1 hora a 95°C, después de lo cual se deja enfriar a la temperatura ambiente.

### 25 **Ensayo 2 - Técnica anterior**

Conforme a este ensayo, se reproducen las condiciones del ensayo 1 disminuyendo por un factor de 10 la cantidad del agente de transferencia de cadena DPTTC utilizado.

- 30 Se cargan en el reactor de síntesis de vidrio provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 328 g de agua, 19 g de agente de transferencia de cadena DPTTC 14% (es decir 2,7 g de DPTTC 100% o 0,0092 mol).  
  
Se calienta hasta alcanzar una temperatura de 95°C.
- 35 Se vierten en el tiempo de 2 horas, 328 g de ácido acrílico 100% (es decir 4,558 moles) y paralelamente al ácido acrílico, la fuente de radicales libres, en este caso 4 g de persulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_8$  (es decir 0,017 mol) disueltos en 76 g de agua y 1,15 g de metabisulfito de sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_5$  (es decir 0,006 mol) disueltos en 76 g de agua.
- 40 Se mantiene a continuación la temperatura durante 2 horas, y se trata luego inyectando 3,2 g de agua oxigenada 130V diluida en 46 g de agua.  
  
Se neutraliza a continuación bajo agitación con 381 g de sosa 50% diluida en 48 g de agua.
- 45 Por último, la mezcla se trata, siempre a 95°C, con una solución constituida por 7,83 g de persulfato de sodio disueltos en 15 g de agua y una solución de 5,59 g de agua oxigenada y se reanuda la cocción 1 hora a 95°C, después de lo cual se deja enfriar a la temperatura ambiente.

### 50 **Ensayo 3 - Técnica anterior**

Este ensayo corresponde al ensayo 2 del ejemplo 2 en el documento WO 2005/095466.

- 55 Se cargan en el reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 150 g de agua, 20,31 g de agente de transferencia de cadena DPTTC 14,4% (es decir 2,92 g de DPTTC 100%), así como 50 g de ácido acrílico 100%. Se añade a continuación la fuente de radicales libres, en este caso 0,4 g de V501. Se calienta hasta alcanzar una temperatura de 95°C. Se mantiene a continuación la temperatura durante 2 horas, y se deja enfriar luego a la temperatura ambiente.
- 60 Se neutraliza con 55 g de sosa 50%.

**Ensayo 4 - Invención**

5 Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

- 10
- una solución madre de 1,91 g de sal disódica de DPTTC al 14% (es decir 0,27 g de DPTTC 100%) diluida en 31,1 g de agua,
  - 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y
  - 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

15 Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

**Ensayo 5 - Invención**

20 Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

25 Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

- 25
- una solución madre de 34,31 g de sal disódica de DPTTC al 14% (es decir 4,80 g de DPTTC 100%) diluida en 34,31 g de agua,
  - 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y
  - 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.
- 30

Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

**Ensayo 6 - Invención**

35 Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

40 Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

- una solución madre de 3,35 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 0,70 g de DPTTC 100%) diluida en 31 g de agua,
  - 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y
  - 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.
- 45

Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

**Ensayo 7 - Invención**

55 Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

- 60
- una solución madre de 6,695 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 1,4 g de DPTTC de 100%) diluida en 31 g de agua,
  - 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y
  - 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

65 Se reanuda la cocción 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

**Ensayo 8 - Invención**

5 Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

10 - una solución madre de 10,04 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 2,1 g de DPTTC al 100%) diluida en 31 g de agua,  
- 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y  
- 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

15 Se reanuda la cocción 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

**Ensayo 9 - Invención**

Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

25 Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

30 - una solución madre de 13,39 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 2,8 g de DPTTC al 100%) diluida en 31 g de agua,  
- 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y  
- 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

Se reanuda la cocción 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

35

**Ensayo 10 - Invención**

40 Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

45 - una solución madre de 16,7 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir aproximadamente 3,5 g de DPTTC al 100%) diluida en 31 g de agua,  
- 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y  
- 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

50

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

**Ensayo 11 - Invención**

55 Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

60 - una solución madre de 20,1 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 4,2 g de DPTTC al 100%) diluida en 31 g de agua,  
- 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y  
- 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

65

Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

5 **Ensayo 12 - Invención**

Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

10 Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego, de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

- una solución madre de 23,43 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 4,9 g de DPTTC al 100%) diluida en 31 g de agua,
- 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y
- 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

20 **Ensayo 13 - Invención**

Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción de tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

- una solución madre de 26,78 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 5,6 g de DPTTC al 100%) diluida en 31 g de agua,
- 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y
- 279,9 g de ácido acrílico diluido con 31 g de agua.

Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

35 **Ensayo 14 - Invención**

Se cargan en un reactor de síntesis provisto de agitación mecánica y calefacción del tipo baño de aceite 213,4 g de agua, 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado y 0,32 g de sulfato de cobre pentahidratado.

Se calienta el medio a 95°C y se añaden luego, de manera simultánea y continua, en el tiempo de 2 horas:

- una solución madre de 33,476 g de sal disódica de DPTTC al 20,9% (es decir 7 g de DPTTC al 100%) diluida en 31 g de agua,
- 35,3 g de agua oxigenada 130V diluida en 9,4 g de agua y
- 279,9 g de ácido acrílico diluido en 31 g de agua.

Se reanuda la cocción durante 1 hora y 30 minutos a 95°C.

Se neutraliza con 250 g de sosa al 50%.

Ensayo n°	INVención Arte Anterior	% másico DPTTC / monómeros	Mw (g/mol)	IP	pH	AA residuales (ppm)
1	AA	8,23	5 065	1,5	9	500
2	AA	0,82	43 400	3,5	8,5	113
3	AA	5,8	4 947	1,55	9	
4	INV	0,10	8 925	3	8	86
5	INV	1,71	3 800	2,2	8,4	7 650
6	INV	0,25	6 595	2,7	7,5	340
7	INV	0,50	6 475	2,9	8,2	360

8	INV	0,75	5 040	2,5	7,9	1 200
9	INV	1,0	4 615	2,3	7,9	2 660
10	INV	1,25	4 540	2,4	8	4 196
11	INV	1,5	4 175	2,3	8	3 084
12	INV	1,75	3 930	2,2	8,1	5 245
13	INV	2,0	3 965	2,2	7,9	5 125
14	INV	2,5	3 225	2,2	8	8 233

## Ejemplo 2

5 Este ejemplo tiene por objeto ilustrar los contenidos de isopropanol, sulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno de diferentes muestras utilizando soluciones de polímeros del arte anterior o soluciones de polímeros según la presente invención.

10 Los análisis de las diferentes muestras se realizan con ayuda de un cromatógrafo de gases Agilent G1530 acoplado a un espectrómetro de masa Agilent G2577A como detector. La inyección se realiza gracias a un espacio de cabeza Agilent G1888. Se utiliza una columna Agilent HP5 de 30 m x 0,25 mm x 1 µm (fase 5% fenilo y 95% metilsiloxano) que permite la elución de los análisis. El análisis se realiza a partir de 2 gramos en el estado de las muestras. La cuantificación se realiza por el método de las adiciones dosificadas.

15

### Ensayo 1 - Solución de polímeros

Se realizan tres síntesis:

20

- un dispersante poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización en isopropanol; Mw = 5500; IP = 2,4

25

- un dispersante poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización radical controlada de tipo RAFT, conforme al ensayo 1 del ejemplo 1 anterior (sin postratamiento), con el dipropionato-tritiocarbonato (DPTTC) como agente de transferencia de cadena en un porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto DPTTC y los monómeros ácido acrílico igual a 8,23%; Mw = 5065; IP = 1,5

30

- una solución de polímero del ácido poliacrílico preparada por medio de un procedimiento según la presente invención, conforme al ensayo 8 del ejemplo 1 anterior, con el dipropionato-tritiocarbonato (DPTTC) como compuesto de fórmula (I) en un porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto DPTTC y los monómeros ácido acrílico igual a 0,75%; Mw = 5040; IP = 2,5%.

35

Se obtienen respectivamente las muestras 1, 2 y 3.

Los resultados de los análisis sobre estas muestras se consignan en la Tabla 1 siguiente.

40

**Tabla 1**

Muestras	INVención Arte Anterior	Contenido de isopropanol (ppm)	Contenido de H <sub>2</sub> S (ppm)	Contenido de CS <sub>2</sub> (ppm)
1	AA - iso	2000	<i>nd</i>	<i>nd</i>
2	AA - RAFT	<i>nd</i>	200	1000
3	INV	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>

El análisis de la muestra 1, es decir un dispersante poliacrílico preparado por medio de un procedimiento del arte anterior con isopropanol, indica un contenido elevado de isopropanol residual (2000 ppm).

45

El análisis de la muestra 2, es decir un dispersante poliacrílico obtenido por medio de un procedimiento RAFT, indica contenidos importantes en subproductos sulfurados H<sub>2</sub>S y CS<sub>2</sub>, lo que constituye un inconveniente importante debido a su toxicidad.

- 5 El análisis de la muestra 3, a saber, una solución de polímero del ácido poliacrílico preparada por medio de un procedimiento según la presente invención, demuestra que los contenidos de isopropanol, H<sub>2</sub>S y CS<sub>2</sub> son indetectables. Así, los riesgos sobre el ser humano y sobre el ambiente durante la síntesis del polímero, pero también durante la utilización de la solución polimérica particularmente para la molienda de las materias minerales se reducen de manera considerable.

10

### Ensayo 2 - Suspensión de carbonato de calcio

- 15 Se preparan tres suspensiones de carbonato de calcio, a partir de calcita de gránulo grueso (Omya) con 76% de concentración y que contienen cada una 1,1% en peso (seco/seco) del dispersante siguiente:

Se realizan tres síntesis:

- 20 - un dispersante poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización en isopropanol; Mw = 5500; IP = 2,4  
 - un dispersante poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización radical controlada de tipo RAFT, conforme al ensayo 1 del ejemplo 1 anterior (sin postratamiento), con el dipropionato-tritiocarbonato (DPTTC) como agente de transferencia de cadena en un porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto DPTTC y los monómeros ácido acrílico igual a 8,23%; Mw = 5065; IP = 1,5  
 25 - un dispersante que es una solución de polímero del ácido poliacrílico preparada por medio de un procedimiento según la presente invención, conforme al ensayo 8 del ejemplo 1 anterior, con el dipropionato-tritiocarbonato (DPTTC) como compuesto de fórmula (I) en un porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto DPTTC y los monómeros ácido acrílico igual a 0,75%; Mw = 5040; IP = 2,5.  
 30

Se obtienen respectivamente las muestras 4, 5 y 6.

### 35 Ensayo 3 - Uso de las soluciones de polímeros para la molienda del carbonato de calcio

- Este ensayo ilustra el uso de diferentes soluciones de polímeros como agente adyuvante para la molienda de materia mineral y más particularmente de carbonato de calcio. Se preparan tres suspensiones de carbonato de calcio, a partir de calcita de grano grueso (Omya) con 76% de concentración y que contienen cada una 0,6% en peso (seco/seco) del agente siguiente:

40

Se realizan tres síntesis:

- 45 - un agente de tipo polímero del ácido poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización en isopropanol; Mw = 5500; IP = 2,4  
 - un agente de tipo polímero del ácido poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización radical controlada de tipo RAFT, conforme al ensayo 1 del ejemplo 1 anterior (sin postratamiento), con el dipropionato-tritiocarbonato (DPTTC) como agente de transferencia de cadena en un porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto DPTTC y los monómeros ácido acrílico igual a 8,23%; Mw = 5065; IP = 1,5  
 50 - una solución de polímero del ácido poliacrílico preparada por medio de un procedimiento según la presente invención, conforme al ensayo 8 del ejemplo 1 anterior, con el dipropionato-tritiocarbonato (DPTTC) como compuesto de fórmula (I) en un porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto DPTTC y los monómeros ácido acrílico igual a 0,75%; Mw = 5040; IP = 2,5.  
 55

La dosis de agente adyuvante para la molienda se lleva a 1,1% en peso por adiciones sucesivas durante el tiempo de molienda, por medio de un molino de tipo Dyno MILL tipo KDL Piloto 1,4L que contiene 2850 g de bolitas de VERAC (Ø 0,6 - 1,0 mm).

60

La molienda se mantiene hasta que se obtiene una suspensión refinada con 76% de concentración y de la cual aproximadamente el 80% de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente inferior a 1 µm.

- 65 La temperatura de la suspensión se mantiene por debajo de 55°C durante todo el experimento. El vaso que contiene la suspensión se recubre con un film de aluminio a fin de limitar el desprendimiento de los compuestos volátiles a la atmósfera.

Las extracciones se guardan en frascos llenos a fin de no dejar volumen muerto alguno que pueda contener aire. Se obtienen respectivamente las muestras 7, 8 y 9.

5

### Resultados

Los resultados del análisis de las muestras 4 a 9 se consignan en la tabla 2 siguiente.

10

**Tabla 2**

Muestras	INVención Arte Anterior	Molienda	Contenido de isopropanol (ppm)	Contenido de CS <sub>2</sub> (ppm)
4	AA – iso	antes	100	<i>nd</i>
5	AA - iso	después	75	<i>nd</i>
6	AA - RAFT	antes	<i>nd</i>	20
7	AA - RAFT	después	<i>nd</i>	8
8	INV	antes	<i>nd</i>	<i>nd</i>
9	INV	después	<i>nd</i>	<i>nd</i>

El análisis de las muestras 8 y 9, a saber una suspensión de carbonato de calcio que contiene una solución de polímero del ácido poliacrílico preparada por medio de un procedimiento conforme a la presente invención, muestra que los contenidos en isopropanol y CS<sub>2</sub> son indetectables antes y después de la molienda. Así pues, los riesgos sobre el ser humano y sobre el ambiente durante la utilización de la solución polimérica para la molienda de las materias minerales se reducen de manera considerable. Se constata por el contrario una disminución del contenido en isopropanol durante la molienda (diferencia entre las muestras 4 y 5), lo que indica un desprendimiento de VOC. Se constata igualmente una disminución del contenido en CS<sub>2</sub> durante la molienda (diferencia entre las muestras 6 y 7), lo que muestra un desprendimiento de CS<sub>2</sub> durante la molienda del carbonato de calcio.

15

20

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

## REIVINDICACIONES

5

1. Procedimiento de preparación sin disolvente de un polímero del ácido (met)acrílico en solución, presentando dicho polímero una masa molecular inferior a 8000 g/mol y un índice de polidispersabilidad IP comprendido entre 2 y 3, que comprende las etapas siguientes:

10

a) se introduce agua en un reactor de síntesis, y eventualmente un catalizador a base de sales metálicas hidrosolubles,

b) se calienta el reactor a una temperatura de al menos 60°C,

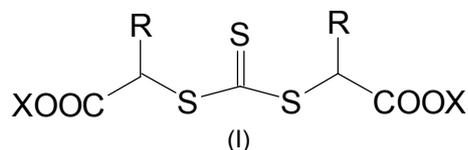
15

c) se introducen en el reactor, de manera continua y simultánea, los compuestos siguientes:

b1) el o los monómero(s) (met)acrílico(s) a polimerizar

20

b2) al menos un compuesto de fórmula (I):



25

según la cual:

30

- X representa Na, K o H, y

-R representa una cadena alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono

b3) un sistema iniciador de polimerización,

35

estando comprendido el porcentaje másico (peso/peso) entre dicho compuesto de fórmula (I) y dicho (o dichos) monómero(s) (met)acrílico(s) entre 0,1 y 2,5%.

40

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, según el cual el porcentaje másico (peso/peso) entre el compuesto de fórmula (I) y dicho (o dichos) monómero(s) (met)acrílico(s) está comprendido entre 0,15 y 1,5%.

3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, según el cual el compuesto de fórmula (I) es tal que R es CH<sub>3</sub> y X es Na, y el porcentaje másico (peso/peso) entre el compuesto de fórmula (I) y dicho (o dichos) monómero(s) (met)acrílico(s) está comprendido entre 0,15 y 0,5%.

45

4. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual el sistema iniciador de polimerización es el agua oxigenada.

50

5. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual se introduce en el reactor de síntesis en la etapa a) del procedimiento un catalizador a base de sales metálicas hidrosolubles seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de cobre, sulfato de hierro y una mezcla de estos compuestos.

6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, según el cual el porcentaje másico (peso/peso) entre el catalizador a base de sales metálicas hidrosolubles y dicho (o dichos) monómero(s) (met)acrílico(s) está comprendido entre 0,01 y 3%.

55

7. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual el procedimiento no comprende etapa alguna de eliminación de subproductos de la reacción después de la etapa c) de polimerización.

60

8. Solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico, caracterizada por que la misma se obtiene por el procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, presentando dichos polímeros una masa molecular inferior a 8000 g/mol y un índice de polidispersabilidad IP comprendido entre 2 y 3, siendo el porcentaje

## ES 2 586 392 T3

molar (mol/mol) entre los polímeros sulfurados del ácido (met)acrílico y los polímeros del ácido (met)acrílico totales inferior a 0,1%, tal como se mide por RMN.

5 9. Solución conforme a la reivindicación 8, caracterizada por que contiene una cantidad de monómero(s) (met)acrílico(s) no polimerizado(s) inferior a 2% en peso, tal como se determina por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR).

10 10. Solución conforme a la reivindicación 8 ó 9, caracterizada por que contiene una cantidad de subproducto CS<sub>2</sub> inferior a 0,1%, con preferencia inferior a 0,05%, de manera aún más preferible inferior a 0,01%, tal como se determina por cromatografía gaseosa y espectroscopía de masa.

15 11. Uso de una solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, como agente adyuvante de la molienda y/o adyuvante de la co-molienda de materias minerales.

12. Uso de una solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, para dispersar partículas de materia mineral en solución.

20 13. Uso de una solución acuosa de polímeros del ácido (met)acrílico conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, para preparar una suspensión de materia mineral.