

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 213**

51 Int. Cl.:

C08F 20/06	(2006.01)
C08L 33/04	(2006.01)
C08K 3/34	(2006.01)
D21H 17/19	(2006.01)
C08F 220/06	(2006.01)
C08F 222/02	(2006.01)
C08F 222/04	(2006.01)
C08F 2/38	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2011 PCT/US2011/065545**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12083196**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011 E 11848633 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2651991**

54 Título: **Ácidos poliacrílicos estables, su fabricación y su uso**

30 Prioridad:

17.12.2010 US 201061424440 P

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

02.10.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Str. 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DA SILVA, LUIZ ANTONIO, M.;
DA SILVA, JURACI, MARQUES;
DA SILVA, ADILSON, INGACIO y
PORTO JUNIOR, ANTONIO, SEVERO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 635 213 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

Ácidos poliacrílicos estables, su fabricación y su uso

Antecedentes

5 Las sales de sodio de ácidos poliacrílicos son dispersantes bien conocidos aplicados en el procesamiento de minerales tales como arcillas cerámicas, beneficio de caolín y molienda de calcita/mármol. El uso de ácido poliacrílico de sodio (poliacrilatos de sodio, "NaPAA") está bien descrito en la literatura. Véase, por ejemplo, D. R. Nagaraj, "Minerals Recovery and Processing", 2007, vol. 38, No. 38; D. R. Nagaraj, "Minerals Recovery and Processing" Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4 de diciembre, 2000; Henk J. W. van den Haak, "Dispersants," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 18 de abril, 2003; y Haydn H. Murray, "Clays", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 15 de diciembre, 2006. Las suspensiones hechas de estos minerales pueden ser materiales claves en aplicaciones de relleno y recubrimiento de papel y en el cuerpo y revestimiento de la cerámica. Las suspensiones minerales que comprenden poliacrilatos de sodio están restringidas, sin embargo, en términos del nivel máximo de sólidos que pueden ser transportados y manejados, debido a la influencia de los iones de sodio y la arquitectura de peso molecular de los poliacrilatos de sodio sobre la reología de la suspensión. (Phipps P. S, Skuse D. R., "Role of dispersants in the production of fine particle size calcium carbonate and kaolin slurries", CIM Bulletin, 2003, Vol. 96, No. 1070, páginas 55-60).

20 Varias referencias de procesamiento de minerales mencionan la producción y/o uso de dispersantes de ácido poliacrílico. Véase, las patentes estadounidenses Nos. 5.294.686 y 4.005.250. También se conocen métodos y/o mejoras en el procesamiento de minerales usando dispersantes de ácido poliacrílico. Véase la patente estadounidense No. 5.171.725, los documentos WO 2009/012202 A1 y WO 2007/072168 A1. Se ha descrito el uso de ácidos poliacrílicos parcialmente neutralizados para la molienda con carbonato de calcio en la patente estadounidense No. 7.297.205.

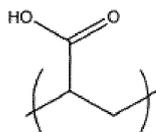
25 Generalmente, la tecnología hasta la fecha se refiere a la producción y/o el uso de poliacrilatos de sodio como dispersantes neutros en caolín, y procesamiento y/o mejoras totales del mineral, tales como masa molar de la arquitectura o polidispersidad. Dado que se producen ácidos poliacrílicos comunes compuestos como intermedios para los poliacrilatos de sodio, se conoce relativamente poco sobre el comportamiento en planta de ácidos poliacrílicos que han sido neutralizados y mantenidos adecuadamente a pH óptimo de dispersión. Una causa es el hecho de que estos ácidos son relativamente inestables para el transporte a larga distancia, requiriendo así que los ácidos sean neutralizados en el sitio de fabricación del NaPAA. A pesar del amplio uso de poliacrilatos de sodio en el procesamiento de minerales, la posible utilidad de las formas ácidas es relativamente desconocida.

30 Sigue existiendo la necesidad de formas ácidas estables de poliacrilatos, un método para producir formas ácidas estables de poliacrilatos y el uso de tales formas ácidas estables de poliacrilatos como auxiliares para el procesamiento de minerales.

Sumario

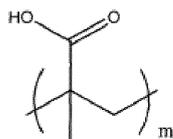
35 Las realizaciones aquí discutidas se refieren a forma ácida estable de polímeros de poliacrilato, a un procedimiento para su preparación, y al uso de la forma ácida estable de polímeros de poliacrilato como dispersantes, por ejemplo, en suspensiones minerales. Los polímeros estables de las descripciones pueden neutralizarse convenientemente en planta o incluso transportarse y usarse tal cual, sin pérdida sustancial de rendimiento.

40 Una realización incluye un polímero obtenido por el método que comprende: polimerizar al menos un monómero en presencia de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena y un estabilizador de polimerización para producir un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico, en donde la etapa de polimerización se lleva a cabo en una atmósfera inerte, en donde al menos un monómero comprende un monómero insaturado de ácido carboxílico y, opcionalmente, un monómero insaturado, y en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico es



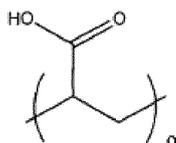
Fórmula I:

45 en donde "n" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140; o



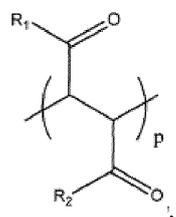
Fórmula II:

en donde "m" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140; o en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede contener segmentos de



Fórmula III:

5 y



Fórmula IV:

10

en donde "o" puede ser de aproximadamente 8 a aproximadamente 132, y "p" puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 34. La relación de segmentos de fórmula III con respecto a los segmentos de fórmula IV puede tener un intervalo de 8:34 a 132:1, en donde R₁ y R₂ se unen entre sí para formar un enlace éter de un grupo anhídrido; y en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene un peso molecular (Mw) de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol y un cambio de peso molecular inferior al 10% al final de 30 días.

15

20

25

Una realización incluye un método para producir un polímero que incluye polymerizar al menos un monómero en presencia de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena y opcionalmente un estabilizador de polimerización para producir un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico, en donde al menos un monómero puede incluir un monómero insaturado de ácido carboxílico y, opcionalmente, un monómero insaturado, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede ser estable y tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol. El monómero insaturado de ácido carboxílico puede ser ácido acrílico, ácido metacrílico, o combinaciones de los mismos. El monómero insaturado puede ser ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, o combinaciones de los mismos. El método de producción de un polímero que contiene al menos un monómero insaturado de ácido carboxílico, tal como ácido acrílico, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede tener una fórmula general de (C₃H₄O₂)_x, en donde "x" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140. El método de producción de un polímero puede incluir un monómero insaturado de ácido carboxílico, tal como ácido metacrílico, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede tener una fórmula general de (C₄H₆O₂)_x, en donde "x" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140. El método para producir un polímero puede incluir un monómero insaturado de ácido carboxílico, tal como ácido acrílico, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene una fórmula general de (C₃H₄O₂)_x:(C₄H₄O₄)_y, y en donde "x" puede ser de aproximadamente 8 a aproximadamente 132, y "y" puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 34.

30

35

40

La etapa de polimerización puede incluir al menos un iniciador de polimerización, al menos un agente de transferencia de cadena, y/o al menos un estabilizador de polimerización. Por lo tanto, el método de producción de un polímero puede incluir opcionalmente además un iniciador de polimerización, en donde el iniciador de polimerización puede ser un agente oxidante. El agente oxidante se puede seleccionar del grupo que consiste en persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y combinaciones de los mismos. Al menos un iniciador de polimerización se puede añadir a al menos un monómero antes o durante la etapa de polimerización. El método de producción de un polímero puede incluir además opcionalmente un agente de transferencia de cadena, en donde el agente de transferencia de cadena puede ser un compuesto de fósforo, un alcohol, un mercaptano o combinaciones de los mismos. En una realización, el agente de transferencia de cadena comprende o consiste esencialmente en hipofosfito de sodio. El agente de transferencia de cadena puede añadirse a al menos un monómero antes de la etapa de polimerización o durante la etapa de polimerización. El método de producción de un polímero puede incluir además opcionalmente un estabilizador de polimerización en la etapa de polimerización, en donde el estabilizador de polimerización puede ser un compuesto de tiazina. Ejemplos de compuestos de tiazina incluyen fenol tiazina, difenol tiazina, dimetil difenoltiazina, o combinaciones de los mismos.

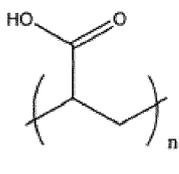
Adicionalmente, la etapa de polimerización se puede realizar en disolución, y opcionalmente, bajo atmósfera inerte. La solución se puede calentar desde aproximadamente 85°C hasta aproximadamente 110°C durante la etapa de

polimerización. Después de la etapa de polimerización, la temperatura de la solución puede reducirse hasta aproximadamente 40°C y al menos un reactivo redox puede añadirse al polímero que contiene al menos un ácido carboxílico, en donde los reactivos redox pueden incluir bisulfito de sodio. En una realización, el polímero que contiene ácido no tiene ramificación.

5 El método de producción de un polímero puede incluir la adición de al menos un reactivo redox y al menos un agente de neutralización añadido al polímero que contiene al menos un ácido carboxílico después de la etapa de polimerización.

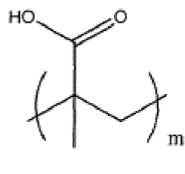
10 Se proporcionan adicionalmente composiciones y métodos de utilización de los polímeros de ácido poliacrílico estables, por ejemplo, en el procesamiento de minerales. En una realización, se proporciona una composición que comprende el polímero de ácido poliacrílico estable y un relleno. Los ejemplos de rellenos incluyen, pero no se limitan a, caolín, talco, arcilla, carbón blanco, hidróxido de aluminio, dióxido de titanio, carbonato de calcio, calcita y mezclas de los mismos.

15 En una realización, un método de procesamiento de minerales puede incluir la adición de un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico a una solución acuosa que contiene un relleno para formar una suspensión acuosa, donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico es estable y tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol y en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico está representado por una fórmula de:



Fórmula I:

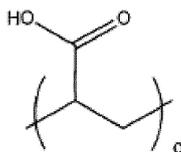
en donde "n" es de aproximadamente 13 a aproximadamente 140; o



Fórmula II:

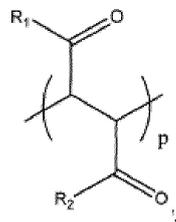
en donde "m" es de aproximadamente 13 a aproximadamente 140; o

20 en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico contiene segmentos de



Fórmula III:

y



Fórmula IV:

25 en donde "o" es de aproximadamente 8 a aproximadamente 132, y "p" es de aproximadamente 1 a aproximadamente 34, y la relación de segmentos de fórmula III con respecto a los segmentos de fórmula IV tiene un intervalo de 8:34 a 132:1, en donde R₁ y R₂ son cada uno independientemente

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación de un modelo de interacción, que ilustra cómo las partículas de caolinita pueden ser estabilizadas por los grupos ácidos libres del ácido poliacrílico.

30 La Figura 2 es un gráfico que representa la viscosidad frente al porcentaje en peso del producto (peso seco) con relación al peso seco total del caolín, para una dispersión de caolín.

La Figura 3 es un gráfico que representa la viscosidad en función del tiempo para una dispersión de caolín almacenada a 25°C.

La Figura 4 es un gráfico que representa la viscosidad frente al % en peso del polímero (peso seco) con base en el peso seco total de carbonato de calcio seco, para una dispersión de carbonato cálcico.

5 La Figura 5 es un gráfico de la capacidad contra la formación de incrustaciones.

La Figura 6 es un gráfico que representa la viscosidad frente al % en peso del polímero dispersante (peso seco) con base en el peso seco total de la arcilla, para una dispersión de arcilla.

La Figura 7 es un gráfico que representa el porcentaje de partículas de calcita por debajo de 2 micras en función del tiempo de molienda.

10 La Figura 8 es un gráfico que representa la viscosidad en función del tiempo como una medida de la estabilidad reológica.

Los dibujos son sólo ejemplos y no deben interpretarse como limitativos de las reivindicaciones y realizaciones proporcionadas en el presente documento.

Descripción detallada

15 Las siguientes definiciones se aplican a lo largo de la memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario.

La frase "polímero que contiene al menos un ácido carboxílico" significa un polímero que tiene al menos un grupo ácido carboxílico unido directamente a la cadena más larga del polímero.

20 El término "estable" puede significar que al menos uno entre peso molecular, apariencia, viscosidad o color del polímero no aumenta sustancialmente con el tiempo y, en consecuencia, la forma ácida del producto mantiene sus características de desempeño con el tiempo. Para evaluar si el peso molecular de un polímero es estable, preferiblemente el peso molecular de un polímero se mide en dos puntos en el tiempo para determinar si el peso molecular ha cambiado significativamente. Un polímero estable puede ser un polímero con un cambio de peso molecular de menos de aproximadamente 10% al final de treinta días. En una realización, un polímero estable puede ser un polímero con un cambio de peso de aproximadamente menos del 5% al final de treinta días, o aproximadamente menos del 3% al final de treinta días. El peso molecular puede determinarse por cualquier técnica conocida en el arte para medir el peso molecular de los polímeros, incluyendo, pero sin limitarse a, cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo, "GPC").

25 El término "insaturado" significa una molécula que posee al menos un doble enlace o al menos un triple enlace.

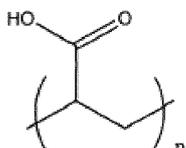
30 El término "estabilizador de polímero" significa un compuesto que es capaz de reducir la energía libre del polímero en solución, por ejemplo, unión iónica a grupos polares o grupos cargados iónicamente. El término "estabilizador de polimerización" significa un compuesto que estabiliza un monómero, oligómero y/o polímero en solución durante la polimerización. Además, se entiende que un compuesto que actúa como un estabilizador de polimerización durante la polimerización también puede actuar como un estabilizador del polímero una vez que se forma el polímero.

El término "polímero que contiene ácido" significa un polímero que contiene al menos un grupo ácido unido al polímero.

35 El término "no ramificado" se refiere a un polímero lineal que no comprende ramificaciones, en donde una ramificación es una cadena de monómero polimerizado que se extiende desde la cadena principal. Se entiende que un polímero no ramificado puede todavía tener grupos funcionales unidos al polímero, tales como grupos ácido carboxílico, con la condición de que los grupos funcionales no incluyan un monómero polimerizado.

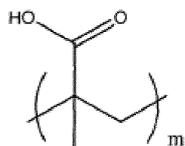
40 El término "en planta" se refiere a un proceso que se realiza dentro de los confines de una planta de procesamiento de productos químicos y/o minerales, en oposición a un proceso realizado en campo.

45 La presente descripción describe un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico que es estable y puede tener un peso molecular de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol. El peso molecular (Mw) y otros parámetros de masa molar, incluyendo la masa molar numérica (Mn) y la polidispersidad (Pd), pueden determinarse por métodos de cromatografía de permeación en gel conocidos en la técnica. El polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede representarse por una fórmula de:



Fórmula I:

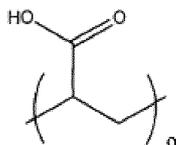
en donde "n" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 110; o



Fórmula II:

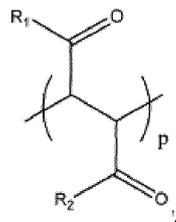
5 en donde "m" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 110; o

en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede contener segmentos de



Fórmula III:

y



Fórmula IV:

10 en donde "o" puede ser de aproximadamente 8 a aproximadamente 132, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 110, y "p" puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 34, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 25. La relación de segmentos de fórmula III con respecto a los segmentos de fórmula IV puede tener un intervalo de 8:34 a 132:1, o de aproximadamente 20:30 a aproximadamente 100:15. R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidroxilo o R₁ y R₂ pueden unirse entre sí para formar un enlace éter de un grupo anhídrido. El polímero que
15 contiene al menos un ácido carboxílico puede estar en presencia de un estabilizador del polímero. Ejemplos de estabilizadores de polímeros incluyen, pero no se limitan a, la clase de compuestos heterocíclicos derivados de tiazinas, incluyendo fenoltiazina, difenoltiazina o dimetil difenoltiazina. En una realización, el estabilizador del polímero comprende o consta esencialmente de fenoltiazina.

20 La presente descripción también describe un método para producir un polímero que incluye un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico que es estable de tal manera que el polímero puede ser neutralizado en planta o incluso transportado y usado tal cual, sin pérdida sustancial de rendimiento. Practicando el método de fabricación descrito en el presente documento, los polímeros pueden ser homopolímeros y copolímeros que se pueden producir hasta un nivel de sólidos del polímero final de 48-60%. "Nivel de sólidos del polímero final" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a la cantidad en peso de polímero, en relación con la cantidad en peso, del polímero y agua, en el reactor al final
25 de la polimerización.

Una realización incluye un método para producir un polímero, en donde al menos un monómero se polimeriza en presencia de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena y un estabilizador de polimerización para producir un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico, en donde al menos un monómero puede incluir un monómero insaturado de ácido carboxílico y, opcionalmente, un monómero insaturado, en donde el polímero que
30 contiene al menos un ácido carboxílico es estable y puede tener un peso molecular de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol. El monómero insaturado de ácido carboxílico puede incluir ácido acrílico, ácido metacrílico, o combinaciones de los mismos. El monómero insaturado puede incluir ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, o combinaciones de los mismos.

35 Sin desear estar limitado por la teoría, una utilidad de al menos un monómero, que incluye el monómero insaturado de ácido carboxílico en un homopolímero y el monómero insaturado de ácido dicarboxílico en un copolímero, puede ser proporcionar una estructura de polimérica que adquiere grupos funcionales con grupos altamente polares, tales como grupos de ácido carboxílico. Debido al tamaño del polímero producido que contiene ácido, los métodos descritos y la presencia de grupos altamente polares, el polímero resultante que contiene ácido puede actuar como un dispersante en disolventes polares, incluyendo soluciones acuosas, proporcionando partículas con interacciones estáticas y
40 electrostáticas de estabilización que impiden o limitan la agregación de partículas en solución. De este modo, las

unidades monoméricas no están particularmente limitadas siempre que sean capaces de ser polimerizadas y al menos uno de los monómeros incluya al menos un grupo polar.

Ejemplos de un monómero que tiene al menos un grupo polar pueden incluir: ácido acrílico, ácido metacrílico, dímeros y trímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido vinil acético, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido mesacónico, anhídrido ftálico y ácido ftálico y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS).

El método de producción de un polímero puede incluir un monómero insaturado de ácido carboxílico, tal como ácido acrílico, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede tener una fórmula general de $(C_3H_4O_2)_x$, en donde "x" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140, preferiblemente 25 a 110. El método de producción de un polímero puede incluir un monómero insaturado de ácido carboxílico, tal como ácido metacrílico, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede tener una fórmula general de $(C_4H_6O_2)_x$, en donde "x" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140, preferiblemente de 25 a 110. El método de producción de un polímero puede incluir un monómero insaturado de ácido carboxílico, tal como ácido acrílico, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede tener una fórmula general de $(C_3H_4O_2)_x:(C_4H_4O_4)_y$, y en donde "x" puede ser de aproximadamente 8 a aproximadamente 132, preferiblemente de 25 a 110, y "y" puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 34, preferiblemente de 5 a 25.

El método de producción de un polímero puede incluir un iniciador de polimerización, en donde los iniciadores pueden ser agentes oxidantes, incluyendo, pero sin limitarse a, persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y combinaciones de los mismos. En una realización, el iniciador de polimerización comprende o consiste esencialmente de un iniciador con base en persulfato. Una utilidad de un iniciador de polimerización es facilitar la polimerización de al menos un monómero. Por lo tanto, la elección del iniciador de polimerización no está particularmente limitada, siempre que el iniciador de polimerización inicie una reacción de polimerización.

Los iniciadores de radicales incluyen: peróxidos inorgánicos tales como sales alcalinas y de amonio de peroxosulfato, tales como persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio e hidrato de hidroximetanosulfonato de sodio. Los iniciadores de radicales también pueden incluir compuestos azo solubles en agua, tales como diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-metilpropionamida) e hidrato de 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamida].

El método para producir un polímero puede incluir un agente de transferencia de cadena, en donde los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen la clase de sales con base en fósforo y mercaptanos. En una realización, el agente de transferencia de cadena comprende o consiste esencialmente en hipofosfito de sodio. Una utilidad de un agente de transferencia de cadena incluye la transferencia de un radical de propagación de una cadena polimérica para iniciar la polimerización de otra cadena polimérica, de tal manera que el peso molecular del polímero resultante puede controlarse, en parte, por la cantidad de agente de transferencia de cadena adicional. Es decir, a medida que aumenta la cantidad de agente de transferencia de cadena, el peso molecular promedio del polímero producido disminuirá.

Los agentes de transferencia de cadena incluyen compuestos solubles en agua, incluyendo mercaptoalcoholes, tales como mercaptoetanol; y tioácidos, tales como ácido tioglicólico. Un agente de transferencia de cadena también puede incluir un sistema redox tal como el uso de mercaptoetanol, alquilmercaptanos y similares para controlar el peso molecular junto con un agente reductor como sulfito de sodio o bisulfito de sodio.

El método para producir un polímero puede incluir un estabilizador de polimerización, en donde los estabilizadores de polimerización adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, la clase de compuestos heterocíclicos derivados de tiazinas, incluyendo fenoltiazina, difenoltiazina, dimetil difenoltiazina. Los estabilizadores de polimerización también pueden incluir un compuesto de fenilendiamina, tal como N,N'-bis(alquil)-p-fenilendiaminas, o incluso derivados de N, N'-dinitroso-fenilendiamina. En una realización, el estabilizador de polimerización comprende o consiste esencialmente en fenoltiazina y sus derivados. La "presencia" de un estabilizador o la "asociación" de un estabilizador con un polímero en solución se puede detectar mediante los métodos de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

Puede realizarse una etapa de neutralización añadiendo un agente de neutralización, que puede incluir hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio o cualquier otra sal alcalina o/y hidróxido. Una utilidad de un agente neutralizante puede incluir, reducir el pH de una solución, por lo que se entiende que cualquier compuesto básico puede servir como un agente neutralizante.

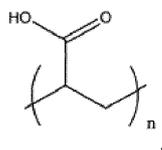
En una realización, el método de producción de un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede incluir la polimerización de al menos un monómero en presencia de al menos un iniciador radical, al menos un agente de transferencia de cadena y al menos un estabilizador de polimerización en una solución. La etapa de polimerización en solución no está limitada con respecto a la temperatura, disolvente, concentración o condiciones atmosféricas. El intervalo de temperatura puede ser de aproximadamente 85°C a aproximadamente 110°C durante la etapa de polimerización, debido a que una utilidad para este intervalo de temperatura puede incluir la activación térmica de un iniciador de polimerización. El disolvente puede incluir cualquier disolvente o mezcla de disolventes capaces de disolver el monómero elegido. En una realización, el disolvente es agua. La atmósfera no está limitada. En una realización, la atmósfera puede ser una atmósfera inerte, incluyendo nitrógeno o argón. Una utilidad de una atmósfera inerte puede

incluir prevenir reacciones secundarias de la etapa de polimerización con moléculas reactivas en la atmósfera, tales como oxígeno molecular.

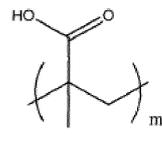
Ventajosamente, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico descrito aquí es estable. El polímero estable tiene una mejor estabilidad en términos de retención de peso molecular y ningún aumento estadísticamente significativo del peso molecular con el tiempo, en relación con los NaPAA de la técnica anterior. La estabilidad puede evaluarse mediante la determinación del peso molecular de vez en cuando, usando métodos de medición directos tales como GPC. La estabilidad también se puede medir indirectamente con en base las mediciones de rendimiento en términos de la cantidad de ácido poliacrílico, en su forma de sal de sodio, necesaria para dispersar una cierta cantidad de caolín estándar (medida en kg/ton). Como resultado de la estabilidad del polímero, el polímero no requiere neutralización en el sitio de su fabricación o antes del transporte. Es decir, la forma ácida estable de los polímeros de poliacrilato descritos en la presente memoria, se pueden transportar tal cual, sin neutralización, permitiendo la optimización de los costos de transporte. Además, la forma ácida estable de los polímeros de poliacrilato contribuye a un rendimiento reológico superior de las suspensiones minerales que comprenden la forma ácida de polímeros de poliacrilato.

Se cree que un polímero estable que contiene al menos un ácido carboxílico funciona como un dispersante eficaz después de una "neutralización en planta" apropiada, ya que es posible optimizar el pH de una solución que contiene el polímero estabilizado para obtener una dispersión con la menor viscosidad posible. Como tal, el pH optimizado puede ser un único punto de pH o un intervalo de pH que proporcione a la suspensión la viscosidad más baja. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que el mecanismo para el polímero estable que actúa como un dispersante puede basarse en la estabilización electroestérica, por lo que las cadenas de polímero cargadas negativamente que rodean un relleno, tal como una o más partículas minerales, para estabilizar el relleno, evitando así la coagulación y la floculación del relleno. Con respecto a la Figura 1, que representa un modelo no limitante, la menor viscosidad y mejor reología de la suspensión pueden ser debidas al uso de ácidos poliacrílicos y al ajuste apropiado del pH. El uso de ácidos poliacrílicos y el ajuste adecuado del pH permiten estabilizar los grupos hidroxilo y los átomos de oxígeno de la capa de alúmina que se va a estabilizar mediante enlaces de hidrógeno con los grupos carboxilo no disociados (COOH) de los ácidos poliacrílicos. El uso de ácidos poliacrílicos proporciona una ausencia de iones sodio y aluminio en el medio acuoso, lo que proporciona menos estructura y, por consiguiente, menor viscosidad. El uso de ácidos poliacrílicos estables y su neutralización en planta permite una dispersión con poco o ningún exceso de sodio en la suspensión mediante la reducción apropiada del pH desde un rango alcalino (pH > 7,0) hasta un rango neutro o casi neutro (6,0 < pH óptimo < 7,0). De este modo, es posible optimizar el proceso de pH sin adición de sales inorgánicas como sulfato de aluminio, de manera que estas condiciones permiten obtener suspensiones de baja viscosidad. Además, es posible producir suspensiones minerales con un mayor contenido de sólidos. Por ejemplo, las suspensiones se pueden preparar con contenidos de sólidos de 65% a 67%, 70% o incluso superiores, dependiendo del tipo de caolín y su respectiva morfología. En los procesos de GCC (trituration de calcita o mármol), el uso de tales ácidos poliacrílicos permite un ajuste adecuado del pH y, en consecuencia, la optimización del proceso de molienda. La optimización del proceso de molienda puede producir una mejor reología de bajo cizallamiento en la suspensión, de modo que la viscosidad de la suspensión final después de una, dos, veinticuatro o incluso cuarenta y ocho horas permanece en un intervalo razonable para ser manipulada y bombeada.

Por consiguiente, en una realización, se proporciona un método para usar el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico como dispersante para el procesamiento de minerales. Por ejemplo, un método de procesamiento de minerales puede incluir la adición de un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico a una solución acuosa que contiene un relleno para formar una suspensión acuosa, en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede ser estable y puede tener un peso molecular de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol y en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede representarse por una fórmula de:

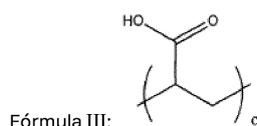


en donde "n" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140, preferiblemente 25 a 110; o

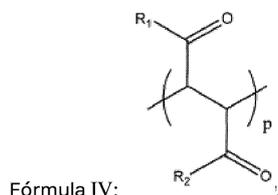


en donde "m" puede ser de aproximadamente 13 a aproximadamente 140, preferiblemente 25 a 110; o

en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede contener segmentos de



y



5 en donde "o" puede ser de aproximadamente 8 a aproximadamente 132, preferiblemente de 25 a 110, y "p" puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 34, preferiblemente de 5 a 25. La relación de segmentos de fórmula III con respecto a los segmentos de fórmula IV puede tener un intervalo de 8:34 a 132:1, en donde R₁ y R₂ pueden representar cada uno independientemente un grupo hidroxilo o R₁ y R₂ pueden unirse entre sí para formar un enlace éter de un grupo anhídrido.

10 Tal como se usa en la presente memoria, el "procesamiento de minerales" abarca el procesamiento de rellenos minerales y el procesamiento de rellenos no minerales. Por consiguiente, los ejemplos de rellenos en el método de procesamiento de minerales incluyen caolín, talco, arcilla, carbón blanco, hidróxido de aluminio (por ejemplo, gibsitita), dióxido de titanio, calcita, mármol, carbonato cálcico y combinaciones de los mismos. El carbonato de calcio (CaCO₃) tiene una serie de polimorfos, incluyendo calcita y aragonita. La calcita (también llamada mineral de calcita) es el polimorfo más estable del carbonato de calcio. El mármol es una roca metamórfica compuesta de minerales de carbonato recristalizados, más comúnmente calcita o dolomita. El carbón blanco se refiere a un polvo de sílice blanco elaborado a partir de tetracloruro de silicio que se utiliza, por ejemplo, como un sustituto para el relleno de negro de humo.

15 Las etapas típicas de procesamiento para el caolín y otros minerales del tipo arcilla pueden incluir: 1) una dispersión primaria a través de mezcladoras, en donde el mineral "ROM" (producto tal como sale de la mina) puede dispersarse y separarse de la arena, 2) una segunda dispersión en donde los filtros beneficiados con tortas de arcilla pueden dispersarse nuevamente para producir suspensiones y 3) evaporación de las suspensiones nuevamente dispersadas para concentrar la suspensión para producir grados de suspensión o secado adicional en torres para producir grados de secado por pulverización. En todos estos procesos, puede haber dispersión implicada y requisitos para controlar la reología de bajo cizallamiento. Por lo tanto, la viscosidad puede mantenerse lo más baja posible para optimizar el contenido de sólidos y ahorrar energía en diversas operaciones, tales como separación de arena, filtración, bombeo, calentamiento, secado por pulverización, almacenamiento, transporte e incluso durante el uso posterior. Para el carbonato de calcio, el proceso puede ser la etapa de molienda en húmedo, en donde el uso de tal ácido poliacrílico puede permitir el flujo fácil de la suspensión a través de los molinos, lo que puede dar lugar a ahorro de energía, ya que las etapas de molienda pueden permitir una menor viscosidad para las suspensiones finales y también, mejor reología.

20 El método de procesamiento de minerales puede incluir una etapa de neutralización, en la que se añade un agente neutralizante a la suspensión para un ajuste apropiado del pH del proceso. La adición de agente neutralizante permite que el pH de la suspensión resultante se reduzca o aumente hasta un pH optimizado, lo que permite que se forme una suspensión que tiene una viscosidad mejorada. En una realización, el pH de la suspensión se puede ajustar con hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio o cualquier otra sal alcalina y/o hidróxido. En una realización, el pH de la suspensión se puede disminuir / ajustar con tales ácidos poliacrílicos, lo que puede dar lugar a una mejor alternativa: una que no afecte a la reología como lo hacen las sales comunes, como el sulfato de aluminio.

25 Como se demuestra aquí, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico posee estabilidad durante el almacenamiento. Además, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico demuestra una reducción mejorada de la viscosidad en suspensiones minerales, tales como suspensiones de caolín, así como una menor tendencia a aumentar la viscosidad durante el almacenamiento de la suspensión, en comparación con los productos comerciales actuales. Además, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene una mayor potencia de dispersión para minerales tales como carbonato de calcio, y una capacidad aumentada contra la formación de incrustaciones, con relación a los productos comerciales actuales. El polímero que contiene al menos un ácido carboxílico demuestra una dispersión superior de la arcilla, en relación con los productos comerciales. La dispersión superior significa que se puede aumentar el nivel de sólidos de arcilla en una suspensión de arcilla. El aumento de sólidos puede traducirse en un impacto positivo en los costes energéticos de secado de un material cerámico que tiene la suspensión de arcilla que comprende el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico descrito en la presente memoria. El polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene potencia de molienda comparable o mejorada, en comparación con productos comerciales. Las suspensiones para la molienda del relleno que comprenden el polímero que contiene al

menos un ácido carboxílico presentan una mejor estabilidad y mejores perfiles de viscosidad en comparación con productos comerciales.

5 En vista de al menos estas propiedades, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede usarse ventajosamente en un método de fabricación que comprende un relleno. Por lo tanto, en una realización, el método puede comprender el uso del polímero que contiene al menos un ácido carboxílico descrito en el presente documento y un relleno en un método de fabricación. Por ejemplo, en una realización, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede usarse en una composición con un relleno para la fabricación de papel. Los ejemplos de rellenos para la fabricación de papel incluyen, pero no se limitan a, caolín, carbonato cálcico tal como calcita, mármol y combinaciones de los mismos. El uso en la fabricación de papel incluye el uso de una composición que comprende el 10 polímero que contiene al menos un ácido carboxílico como sistema de recubrimiento para papel o cartón. Los sistemas de recubrimiento también se pueden usar para recubrir sustratos no celulósicos tales como polietileno (PE), ácido poliláctico (PLA) y acetato de polivinilo (PVAc). Los sistemas de recubrimiento son conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, la publicación estadounidense No. 2011/0046284. En otra realización, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede usarse en una composición con uno o más minerales de arcilla para fabricar cerámica. Los 15 ejemplos de cerámicas incluyen, pero no se limitan a, baldosas cerámicas y cordierita. Convenientemente, como se demuestra en la presente memoria, el polímero de la presente divulgación muestra una potencia de dispersión mejorada en comparación con los productos de la técnica anterior. La mayor potencia de dispersión significa que se puede aumentar el nivel de sólidos en una suspensión de arcilla. De forma similar, el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico puede utilizarse en una composición con carbonato de calcio (dispersiones) para la fabricación de papel y pinturas. Un procedimiento para la fabricación de papel, cerámicas y/o pinturas puede comprender una etapa en la que se proporciona una composición que comprende el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico descrito en la presente memoria y un relleno. En particular, la composición que comprende el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico descrito en la presente memoria y un relleno puede incluir una suspensión.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

Producción de ácido poliacrílico estable - un homopolímero de ácido acrílico

El procedimiento para la polimerización fue una síntesis semicontinua, en donde se le añadió simultáneamente al monómero un iniciador y un agente de transferencia de cadena. Se añadieron 100 gramos de agua desionizada, 2 30 gramos de ácido fosfórico y 5 gramos de hipofosfito de sodio a un recipiente de vidrio para la polimerización. El contenido del recipiente de vidrio para la polimerización se mantuvo bajo agitación y atmósfera inerte mediante inyección de nitrógeno. Se llenó un primer recipiente separado con 90 gramos de una solución acuosa de persulfato de sodio al 10%. Se llenó un segundo recipiente separado con 160 gramos de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 20%. Se llenó un tercer recipiente con 320 gramos de ácido acrílico, en donde el ácido acrílico se había tratado previamente con 0,04% de fenoltiazina. El recipiente de polimerización se calentó hasta 85°C, después se añadieron 35 simultáneamente y/o linealmente los contenidos de cada uno de los tres recipientes separados al contenido del recipiente de vidrio para la polimerización durante 300 minutos, manteniendo la temperatura a 95°C. Después de la etapa de adición, la temperatura del contenido del recipiente de vidrio para la polimerización se redujo hasta 40°C, después se realizó un tratamiento redox añadiendo 3 g de peróxido de hidrógeno y 1 g de bisulfito de sodio al contenido del recipiente de polimerización. El producto final fue una solución ácida al 49-51% de ácido poliacrílico estabilizado, 40 homopolímero, que tenía un Mw (peso molecular) de 2.000 g/mol (Daltons), una polidispersidad (PD) de 1,8, un pH ~ 2,0 y un color según la APHA (American Public Health Association) de alrededor de 200. La estabilidad a largo plazo del ácido poliacrílico final se midió mediante los de GPC después de un mes. Los resultados fueron Mw = 2.050, Pd = 1,82 y pH ~ 2,1, lo que indicó que el polímero en forma ácida mantuvo sus características.

1.1. Pruebas de rendimiento en el procesamiento de caolín

45 1.1.1. Dispersión del caolín

En el Ejemplo 1 se probó el procesamiento de caolín en comparación con dos productos dispersantes de referencia. La referencia 1 es un poliacrilato de sodio de bajo peso molecular totalmente neutralizado (Mw ~ 2.000, Pd ~ 1,70, dosificación 47%, pH ~ 8,0). La referencia 2 es un poliacrilato de sodio de bajo peso molecular parcialmente neutralizado (Mw ~ 2.000, Pd ~ 1,70, dosificación 50%, pH ~ 3,5).

50 Se preparó una suspensión de sólidos al 74% a pH 6,50-7,50 para cada uno del Ejemplo 1 y los dos productos de referencia. Las suspensiones comprendían un producto de recubrimiento grado caolín llamado Amazon 88.

Amazon 88 es un grado comercialmente disponible de caolín obtenido de Cadam (Caulim da Amazônia). El pH de cada suspensión se ajustó adecuadamente con hidróxido de sodio al 50%, añadido en paralelo con la adición del dispersante para mantener el pH en el intervalo especificado. Las suspensiones se prepararon en un mezclador de tipo Hamilton Beach® (Scovill), modelo 936.

ES 2 635 213 T3

El rendimiento de cada muestra se midió a través de curvas de dispersión (dosis frente a viscosidad Brookfield®, RVT, 100 rpm, 25°C). La Tabla 1 a continuación muestra los resultados, en los que las dosis se expresan en % en peso del producto (peso seco) con respecto al peso seco total de caolín. Los puntos de viscosidad mínimos están subrayados:

Tabla 1				
Producto	Dosis, %	Visc. RVT, 100 RPM, mPa.s	pH suspensión	Demanda total NaOH 50%, %
Ejemplo 1	0,10	330	7,10	0,23
	0,12	305	6,90	0,23
	0,14	280	6,60	0,25
	<u>0,16</u>	<u>270</u>	<u>6,90</u>	<u>0,27</u>
	0,18	272	7,10	0,30
	0,20	275	7,30	0,32
	0,22	277	7,00	0,32
Referencia 1	0,10	---	---	---
	0,12	425	7,50	0,24
	0,14	380	7,50	0,24
	0,16	350	7,50	0,24
	0,18	330	7,50	0,24
	0,20	320	7,50	0,24
	0,22	310	7,40	0,24
	0,24	300	7,40	0,24
	<u>0,26</u>	<u>290</u>	<u>7,40</u>	<u>0,24</u>
	0,28	295	7,40	0,24
	0,30	305	7,45	0,24
Referencia 2	0,10	340	7,20	0,26
	0,12	320	7,00	0,26
	0,14	305	7,40	0,28
	0,16	300	7,20	0,28
	<u>0,18</u>	<u>285</u>	<u>7,00</u>	<u>0,28</u>
	0,20	280	6,90	0,28
	0,22	285	6,70	0,28

5 Estos datos se grafican en la Figura 2. La gráfica de la Figura 2 muestra las curvas y la tendencia respectiva de las curvas punteadas, en donde se demostró que el polímero de la presente descripción exhibe un mejor rendimiento en términos de reducción de la viscosidad en la suspensión de caolín, en comparación con las referencias 1 y 2.

1.1.2. Estabilidad de la dispersión de caolín

10 Se prepararon suspensiones frescas al 74%, usando las dosis de los puntos de viscosidad mínima de la curva de dispersión en la Figura 2. Las suspensiones se colocaron en recipientes herméticamente cerrados y se colocaron a 25°C durante 30 días para simular el envejecimiento y el almacenamiento. Durante el almacenamiento, la viscosidad se evaluó después de 1, 4, 6, 12, 24 y 30 días a 25°C.

La gráfica de la Figura 3 muestra los comportamientos de las dispersiones. Se puede observar que la suspensión preparada con el Ejemplo 1 mostró una menor tendencia a aumentar la viscosidad en comparación con homopolímeros neutralizados total y parcialmente (referencias 1 y 2).

Ejemplo 2

5 Producción de ácido poliacrílico estable - Un copolímero de ácido acrílico y anhídrido maleico

El mismo equipo y procedimiento semicontinuo utilizado en el Ejemplo 1 se usó también en el siguiente procedimiento para preparar el Ejemplo 2. Se mezclaron 420 gramos de agua desionizada, 3 gramos de ácido fosfórico, 2 gramos de una solución acuosa de FeSO₄ al 1% y 240 gramos de anhídrido maleico a un recipiente de vidrio para polimerización. Los contenidos del recipiente de vidrio para polimerización se agitaron y mantuvieron bajo condiciones inertes usando inyección de nitrógeno. Un primer recipiente separado se llenó con 100 gramos de una solución de peróxido de hidrógeno al 35% (acuosa). Se llenó un segundo recipiente separado con 280 gramos de ácido acrílico, en donde el ácido acrílico se había tratado previamente con 0,02% de fenoltiazina. Se calentó el recipiente de vidrio para polimerización hasta 110°C. Los contenidos del recipiente de vidrio para polimerización se calentaron a 130°C durante 240 minutos, y en ese momento, los contenidos del segundo recipiente separado (ácido acrílico) se añadieron al contenido del recipiente de vidrio para polimerización. Además, los contenidos del primer recipiente (peróxido de hidrógeno) se añadieron a los contenidos del recipiente de vidrio para polimerización durante aproximadamente 360 minutos. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 130°C durante ambas etapas de adición. Después de las etapas de adición, la temperatura del contenido del recipiente de vidrio para polimerización se redujo hasta aproximadamente 40°C, después se realizó un tratamiento redox añadiendo 3 g de bisulfito de sodio para eliminar las trazas de peróxido de hidrógeno. El producto final era una solución ácida a ~ al 51% del copolímero ácido estabilizado de ácido acrílico y anhídrido maleico, con un pH ~ 1, Mw de 5.000 g/mol (Daltons) y un color razonable y buena estabilidad a largo plazo.

2.1. Pruebas de rendimiento como agente dispersante y contra la formación de incrustaciones en calcio

Suspensiones de carbonato

25 Se aplicaron copolímeros completamente neutralizados de ácido acrílico y anhídrido maleico en el procesamiento de minerales como dispersantes y agentes antiincrustantes para el transporte de pulpa mineral para evitar depósitos sobre las paredes de tubería, filtros, tamices y equipos generales utilizados en el procesamiento del mineral. Para este propósito, se evaluó el poder de dispersión del Ejemplo 2 en una suspensión de carbonato de calcio de 73,5% de sólidos y usando una prueba de Hampshire, como se ha discutido en la sección 2.1.2, para medir la capacidad antiincrustante de los copolímeros.

2.1.1. Dispersión de carbonato de calcio

La capacidad de dispersión del Ejemplo 2 se ensayó en comparación con un producto comercialmente disponible para dispersar carbonato de calcio como referencia. El producto de referencia, Referencia 3, es un tipo completamente neutralizado de copolímero acrílico-maleico (Mw ~ 4.000, PD ~ 2,00, dosis 50%, pH ~ 8,0). Se utilizó un mezclador de mayor resistencia, NETZSCH® modelo PE075, para preparar las suspensiones. Se utilizó un carbonato de calcio fino, tipo PCC, en una suspensión de sólidos al 73,5%, pH 9,5 - 10,5, ajustado apropiadamente con hidróxido de sodio al 50% y añadido en paralelo con la adición del dispersante para mantener el pH en el intervalo mencionado. El rendimiento se midió a través de curvas de dispersión (dosis frente a viscosidad Brookfield®, RVT, 100 rpm, 25°C). Para el Ejemplo 2, el control del pH es crucial para evitar la generación de CO₂ (descomposición de carbonato de calcio), lo que puede ocurrir si el pH cae por debajo de 7,0. La Tabla 2 a continuación muestra los resultados del estudio, donde las dosis se expresan en % en peso del polímero (peso seco) con base en el peso seco total de carbonato cálcico seco.

Producto	Dosis, %	Visc. RVT, 100 RPM, mPa.s	pH suspensión	Demanda total NaOH 50%, %
Ejemplo 2	2,60	1484	10,2	0,26
	2,74	1440	9,6	0,32
	2,88	1100	9,6	0,38
	3,02	1060	9,6	0,44
	3,16	1100	9,7	0,51
Referencia 3	3,25	1505	10,2	0,07
	3,40	1460	10,3	0,10

	3,55	1170	10,3	0,10
	3,80	1150	10,3	0,10
	4,00	1200	10,2	0,12

Estos datos se representan gráficamente en la Figura 4. La gráfica de la Figura 4 ilustra los comportamientos de dispersión y las respectivas líneas discontinuas de tendencia, en donde se puede observar que en el Ejemplo 2, neutralizado apropiadamente durante el proceso de dispersión para mantener el pH en el intervalo 9,5 - 10,5, exhibe una mejor potencia de dispersión en comparación con la versión del copolímero completamente neutralizado.

2.1.2. Ensayo de Hampshire - propiedades antiincrustantes

El Ejemplo 2 también se evaluó en cuanto a sus propiedades como agente antiincrustante para incrustaciones del tipo piedra caliza (carbonato de calcio) a través del método siguiente, conocido generalmente como el ensayo de Hampshire. En este método de titulación, el punto final aparece como una turbidez que se produce cuando los iones de calcio añadidos ya no están secuestrados y/o dispersados por el dispersante. En ese punto, el calcio adicional precipita en forma de carbonato de calcio, dando lugar a turbidez. Aproximadamente 1 g del Ejemplo 2 se pesó con precisión en un vaso de precipitados de 150 mL. La muestra se disolvió en 100 mL de agua destilada y se mezcló con suficiente NaOH al 50% para conseguir un pH de 8, luego se añadieron 10 mL de una disolución de Na₂CO₃ al 2%. El pH se ajustó a 11 con NaOH al 50% y se mantuvo constante durante la titulación. La titulación se realizó con una solución de acetato de calcio al 4,4%, hasta que apareció una turbidez visible y permanente. Es importante mantener una velocidad uniforme de titulación para obtener resultados reproducibles. La capacidad antiincrustante se calculó entonces en términos de mg de CaCO₃ per gramo de dispersante de acuerdo con la siguiente ecuación: mL (CH₃COO)₂Ca x 25/ peso de la muestra.

La gráfica de la Figura 5 ilustra los resultados obtenidos para el Ejemplo 2 y un producto de copolímero de referencia, marca registrada Sokalan® CP12 (totalmente neutralizado). Los datos ilustran que el polímero de la presente descripción tiene una mayor capacidad antiincrustante que el material de referencia.

Ejemplo 3

Producción de ácido poliacrílico estable - homopolímero de bajo-medio peso molecular de ácido acrílico para procesamiento de cerámica

El mismo equipo y procedimiento semicontinuo usado en el Ejemplo 1 se usó también en el siguiente procedimiento para el Ejemplo 3. Se añadió simultáneamente ácido acrílico con un iniciador y un agente de transferencia de cadena, 500 gramos de agua desionizada, 2,2 gramos de ácido fosfórico a un recipiente de vidrio para polimerización. El contenido del recipiente de vidrio para polimerización se mantuvo bajo agitación y atmósfera inerte mediante inyección de nitrógeno. Se llenó un primer recipiente separado con 65 gramos de una solución acuosa de persulfato de sodio al 10%. Se llenó un segundo recipiente separado con 25 gramos de mercaptoetanol. Se llenó un tercer recipiente separado con 616 gramos de ácido acrílico, en donde el ácido acrílico se había tratado previamente con 0,03% de fenotiazina e hidroquinona de éter metílico al 0,02%. El recipiente de polimerización se calentó hasta 85°C, después se añadieron simultáneamente y/o linealmente los contenidos de cada uno de los tres recipientes separados al contenido del recipiente de vidrio para polimerización durante 300 minutos, manteniendo la temperatura a 95°C. Después de la etapa de adición, la temperatura del contenido del recipiente de vidrio para polimerización se redujo a 40°C, entonces se realizó un tratamiento redox añadiendo 12 g de peróxido de hidrógeno al 35% y manteniendo el producto durante 1 hora bajo agitación. El producto final fue una solución ácida de sólidos a aproximadamente 51% de ácido poliacrílico estabilizado, homopolímero, que tiene datos de GPC (Mw = peso molecular) de 8.000 g/mol (Daltons), PD = (polidispersidad) de 1,9, un pH ~ 2, color según APHA de alrededor de 400. La estabilidad a largo plazo del ácido poliacrílico final se midió por datos de GPC después de un mes. Los resultados fueron Mw = 8.050, PD = 1,97, pH ~ 2,4, lo que indica que el polímero en forma ácida mantuvo sus características durante el almacenamiento.

3.1. Ensayo de rendimiento como dispersante de arcilla para baldosas cerámicas

El Ejemplo 3 se ensayó en una suspensión de arcilla Monofire típica para la producción de baldosas cerámicas, en comparación con productos de referencia del mercado. Los dos productos comerciales usados como referencia fueron: Referencia 4 (poliacrilato de sodio, sólidos = 45%, pH ~ 8,0 y Mw ~ 8.000), y un silicato de sodio alcalino (sólidos = 45%, pH ~ 10,0), que se utiliza comúnmente como un dispersante para el procesamiento de arcilla cerámica. La arcilla utilizada se obtuvo de Brasil, y es una arcilla cerámica típica usada para baldosas cerámicas. Las suspensiones se prepararon en un mezclador tipo Hamilton Beach (Scovill), modelo 936. El pH del Ejemplo 3 se ajustó apropiadamente con NaOH al 50% después de cada adición de dispersante (% en base seca de arcilla) para mantener el pH = 8,0 +/- 0,5. La Tabla 3 a continuación muestra los resultados, en donde las dosis se expresan en % en peso del polímero dispersante (peso seco) con base en el peso seco total de la arcilla.

Tabla 3				
Producto	Dosis, %	Visc. RVT, 100 RPM, mPa.s	pH suspensión	NaOH 50%, %
Ejemplo 3	0,13	790	7,7	0,15
	0,15	535	7,9	0,15
	0,17	451	8,2	0,18
	0,18	375	7,9	0,20
	0,20	350	8,3	0,22
	0,22	335	8,2	0,22
	0,23	329	8,1	0,22
Referencia 3	0,14	1290	7,8	0,07
	0,16	840	8,0	0,09
	0,17	640	8,1	0,10
	0,18	460	8,2	0,10
	0,20	400	8,1	0,10
	0,21	405	8,0	0,12
	0,23	403	8,3	0,12
Silicato de sodio	0,15	725	8,1	0,02
	0,16	620	8,2	0,02
	0,18	580	8,1	0,02
	0,20	595	8,0	0,05
	0,20	608	8,3	0,07
	0,21	615	8,4	0,07
	0,22	620	8,3	0,07

Estos datos se representan gráficamente en la Figura 6. El gráfico de la Figura 6 ilustra el comportamiento de dispersión y las respectivas líneas discontinuas de tendencia. Se puede observar que el Ejemplo 3, cuando se neutraliza adecuadamente durante el proceso de dispersión, demuestra una mejor potencia de dispersión en comparación con poliacrilato de sodio totalmente neutralizado (Referencia 3) y silicato de sodio alcalino. Debido a este comportamiento superior, sería posible elevar el nivel de sólidos en la suspensión de arcilla con un impacto positivo adicional para los costos de energía de secado.

Ejemplo 4

Producción de ácido poliacrílico estable - homopolímero de peso molecular medio de ácido acrílico para molienda de calcita y mármol

Se utilizó un recipiente de vidrio para polimerización de 5 L y un procedimiento semicontinuo como se discutió anteriormente para el Ejemplo 1. Se añadieron 1.350 gramos de agua desionizada, 8,6 gramos de ácido fosforoso a un recipiente de vidrio para polimerización. Los contenidos del recipiente de vidrio para polimerización se mantuvieron bajo agitación y atmósfera inerte mediante inyección de nitrógeno. Se llenó un primer recipiente separado con 179 gramos de solución acuosa de persulfato de sodio al 10%. Se llenó un segundo recipiente separado con 968 gramos de solución acuosa de hipofosfito de sodio al 20%. Se llenó un tercer recipiente con 1,567 gramos de ácido acrílico, en donde el ácido acrílico se había tratado previamente con 0,04% de fenoltiazina. El recipiente de polimerización se calentó hasta 85°C, después se añadieron simultáneamente y/o linealmente los contenidos de cada uno de los tres

5 recipientes separados al contenido del recipiente de vidrio para polimerización durante 300 minutos, manteniendo la temperatura a 95°C. Después de la etapa de adición, la temperatura del contenido del recipiente de vidrio para polimerización se redujo hasta 40°C, entonces se realizó un tratamiento redox añadiendo 26,9 g de peróxido de hidrógeno al 35% y 8,10 g de bisulfito de sodio al contenido del recipiente de polimerización. El producto final fue una solución ácida al 49 - 51% de ácido poliacrílico estabilizado, homopolímero, que tiene los datos de GPC, Mw ~5.000, PD ~ 1,80, pH ~ 2,5, color según APHA alrededor de 450. La estabilidad a largo plazo del ácido poliacrílico final se midió mediante los datos de GPC después de un mes. Los resultados fueron Mw = 5.250, PD = 1,85, pH ~ 2,3, lo que indica que el polímero en forma ácida mantuvo sus características durante el almacenamiento.

4.1. Prueba de rendimiento como dispersante para la molienda de calcita y mármol

10 El Ejemplo 4 se ensayó como agente dispersante para molienda de calcita en comparación con un producto comercialmente disponible utilizado como referencia: Referencia 5 (poliacrilato de sodio, sólidos = 46%, pH ~ 8,0 y Mw ~ 6.000). Las pruebas de molienda utilizaron un tipo de mezclador de mayor resistencia, NETZSCH® modelo PE075. Para estos ensayos, se molió mecánicamente una suspensión de calcita natural al 72%, previamente flotada para remover la sílice, hasta que el tamaño de partícula fue 5% <= 2 micras, 40% <= 40 micras. Esta suspensión se cargó en el recipiente de molienda en una proporción de 1:1 con un medio de molienda del tipo de perlas de silicato de zirconio. Los dispersantes se dosificaron al 1% con base en calcita seca. Para el Ejemplo 4, se añadió previamente NaOH al 15 50% para mantener el pH en el intervalo de 9,0 - 10,0 y por lo tanto evitar la generación de CO₂ debido a la descomposición de la calcita. La molienda se realizó durante 6 horas a una velocidad de 32 Hertz con muestras pequeñas tomadas cada 30 minutos para medir el tamaño de partícula. La molienda se midió usando Malvern® 20 Mastersizer 2000. El gráfico de la Figura 7 ilustra el perfil de molienda, en donde el Ejemplo 4 demostró una potencia de molienda al menos igual o mejor que la Referencia 5.

4.1.1. Estabilidad de la reología

25 Las lechadas de molienda antes mencionadas se evaluaron en términos de su estabilidad reológica, medida a través de la viscosidad Brookfield, RVT 100 rpm, después del envejecimiento de 0 (justo después del proceso de molienda), 1 hora y 24 horas (después del proceso de molienda). El gráfico de la Figura 8 ilustra estos datos. El Ejemplo 4 exhibe una mejor estabilidad con menores tendencias para el aumento de la viscosidad en comparación con la Referencia 5.

REIVINDICACIONES

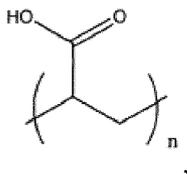
1. Un polímero obtenido por el método que comprende:

5

polimerizar al menos un monómero en presencia de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena y un estabilizador de polimerización para producir un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico, en donde la etapa de polimerización se lleva a cabo en una atmósfera inerte,

en donde al menos un monómero comprende un monómero insaturado de ácido carboxílico y, opcionalmente, un monómero insaturado, y

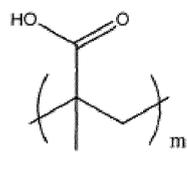
en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico está representado por una fórmula seleccionada entre:



Fórmula I:

10

en donde "n" es de aproximadamente 13 a aproximadamente 140; o



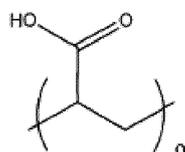
Fórmula II:

en donde "m" es de aproximadamente 13 a aproximadamente 140;

o

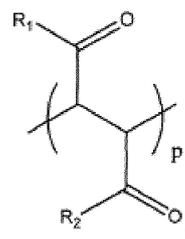
en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico contiene segmentos de

15



Fórmula III:

y



Fórmula IV:

20

en donde "o" es de 8 a 132 y "p" es de 1 a 34, en donde una relación de segmentos de fórmula III con respecto a los segmentos de fórmula IV tiene un intervalo de 8:34 a 132:1, en donde R₁ y R₂ cada uno independientemente representa un grupo hidroxilo o R₁ y R₂ se unen entre sí para formar un enlace éter de un grupo anhídrido; y

en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene un peso molecular (M_w) de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol y un cambio de peso molecular de menos del 10% al final de 30 días.

2. El polímero de la reivindicación 1, en donde el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de fósforo, un mercaptano, un alcohol y una combinación de los mismos.

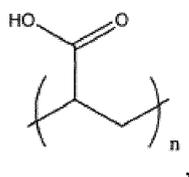
25

3. El polímero de la reivindicación 1, en donde el agente de transferencia de cadena incluye compuestos solubles en agua seleccionados del grupo que consiste en mercaptoalcoholes y tioácidos.

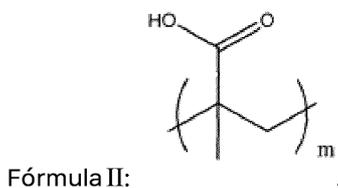
4. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el monómero insaturado de ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

5. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el monómero insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico y combinaciones de los mismos.
- 5 6. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el monómero insaturado de ácido carboxílico es ácido acrílico y el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene una fórmula general de $(C_3H_4O_2)_x$, en donde "x" es de 13 a 140; o en donde el monómero insaturado de ácido carboxílico es ácido metacrílico y el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene una fórmula general de $(C_4H_6O_2)_x$, en donde "x" es de 13 a 140; o en donde el monómero insaturado de ácido carboxílico es ácido acrílico y el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene una fórmula general de $(C_3H_4O_2)_x:(C_4H_4O_4)_y$, en donde "x" es de aproximadamente 8 a aproximadamente 132, y "y" es de aproximadamente 1 a aproximadamente 34.
- 10 7. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el iniciador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y combinaciones de los mismos.
- 15 8. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde después de la etapa de polimerización, se añaden al menos un reactivo redox y al menos un agente de neutralización al polímero que contiene al menos un ácido carboxílico.
9. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el estabilizador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de tiazina y un compuesto de fenildiamina.
- 20 10. Una suspensión que comprende al polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y un relleno seleccionada del grupo que consiste en caolín, talco, arcilla, carbón blanco, hidróxido de aluminio, dióxido de titanio, carbonato de calcio, mármol, calcita y mezcla de los mismos.
11. El uso de una suspensión de la reivindicación 10 en el procesamiento del mineral.
12. El uso de la reivindicación 10 para la fabricación de papel,
en donde el relleno es caolín, carbonato de calcio o mármol.
13. El uso de la reivindicación 10 para fabricar cerámicas,
25 en donde el relleno es arcilla.
14. El uso de la reivindicación 10 para la fabricación de pinturas,
en donde el relleno es carbonato de calcio.
- 30 15. Un método para producir un polímero que comprende: polimerizar al menos un monómero en presencia de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena y un estabilizador de polimerización para producir un polímero que contiene al menos un ácido carboxílico, en donde la etapa de polimerización se lleva a cabo en una atmósfera inerte,
en donde al menos un monómero comprende un monómero insaturado de ácido carboxílico y, opcionalmente, un monómero insaturado,
en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico está representado por una fórmula seleccionada entre:

35



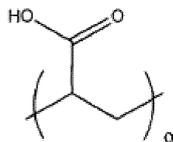
en donde "n" es de aproximadamente 13 a aproximadamente 140; o



en donde "m" es de aproximadamente 13 a aproximadamente 140;

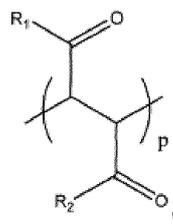
o

en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico contiene segmentos de



Fórmula III:

y



Fórmula IV:

- 5 en donde "o" es de 8 a 132 y "p" es de 1 a 34, en donde una relación de segmentos de fórmula III con respecto al segmento de fórmula IV tiene un intervalo de 8:34 a 132:1, en donde R₁ y R₂ cada uno representa independientemente un grupo hidroxilo o R₁ y R₂ están unidos entre sí para formar un enlace éter de un grupo anhídrido; y
- en donde el polímero que contiene al menos un ácido carboxílico tiene un peso molecular (M_w) de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol y un cambio de peso molecular de menos del 10% al final de 30 días.
- 10 16. El método de la reivindicación 15, en donde el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de fósforo, un mercaptano, un alcohol y una combinación de los mismos.
- 15 17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 15-16, en donde el monómero insaturado de ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos, y el monómero insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico y combinaciones de los mismos.
18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 15-17, en donde después de la etapa de polimerización, al menos un reactivo redox se añade al polímero que contiene al menos un ácido carboxílico.

Figura 2

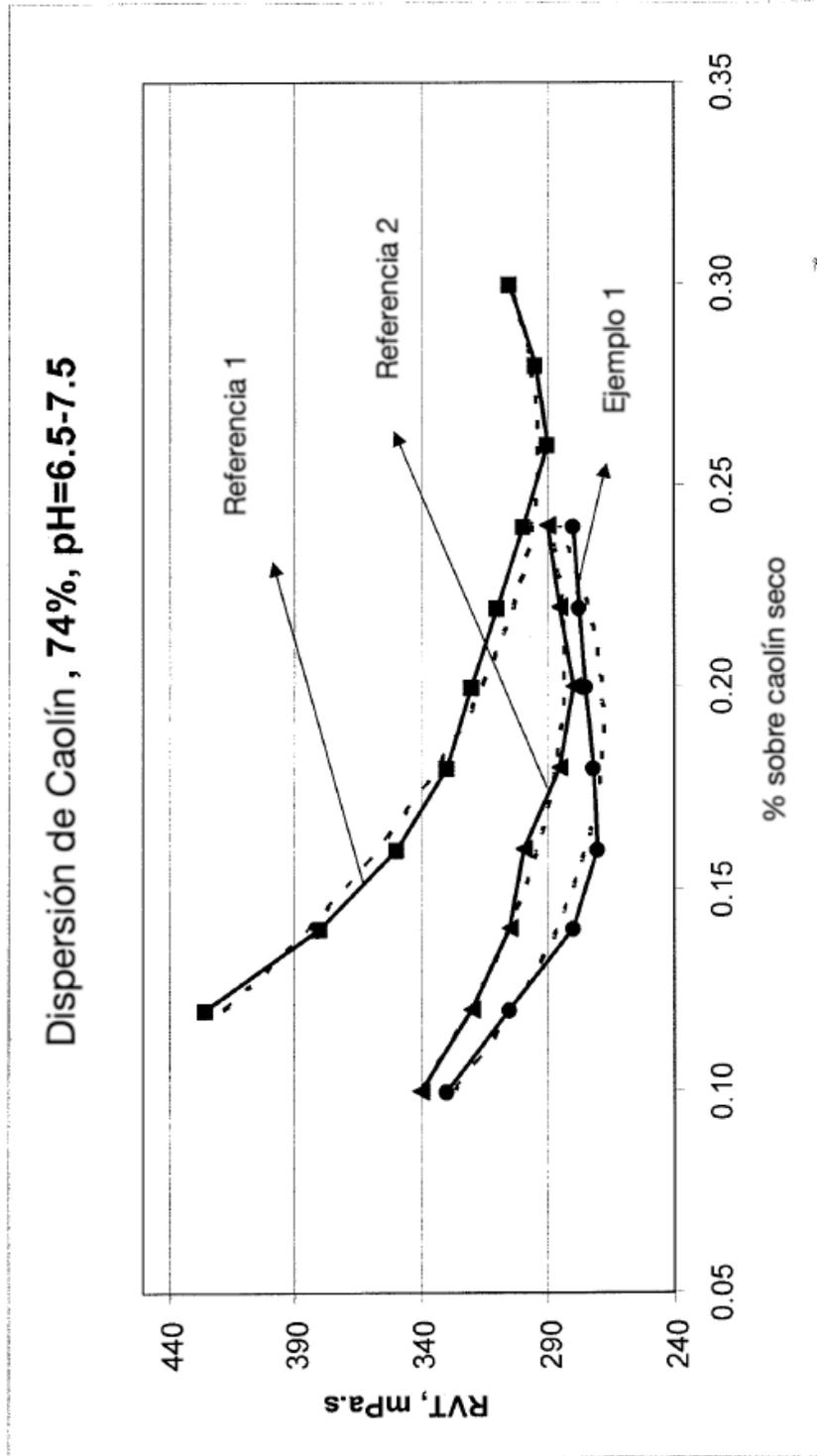


Figura 3

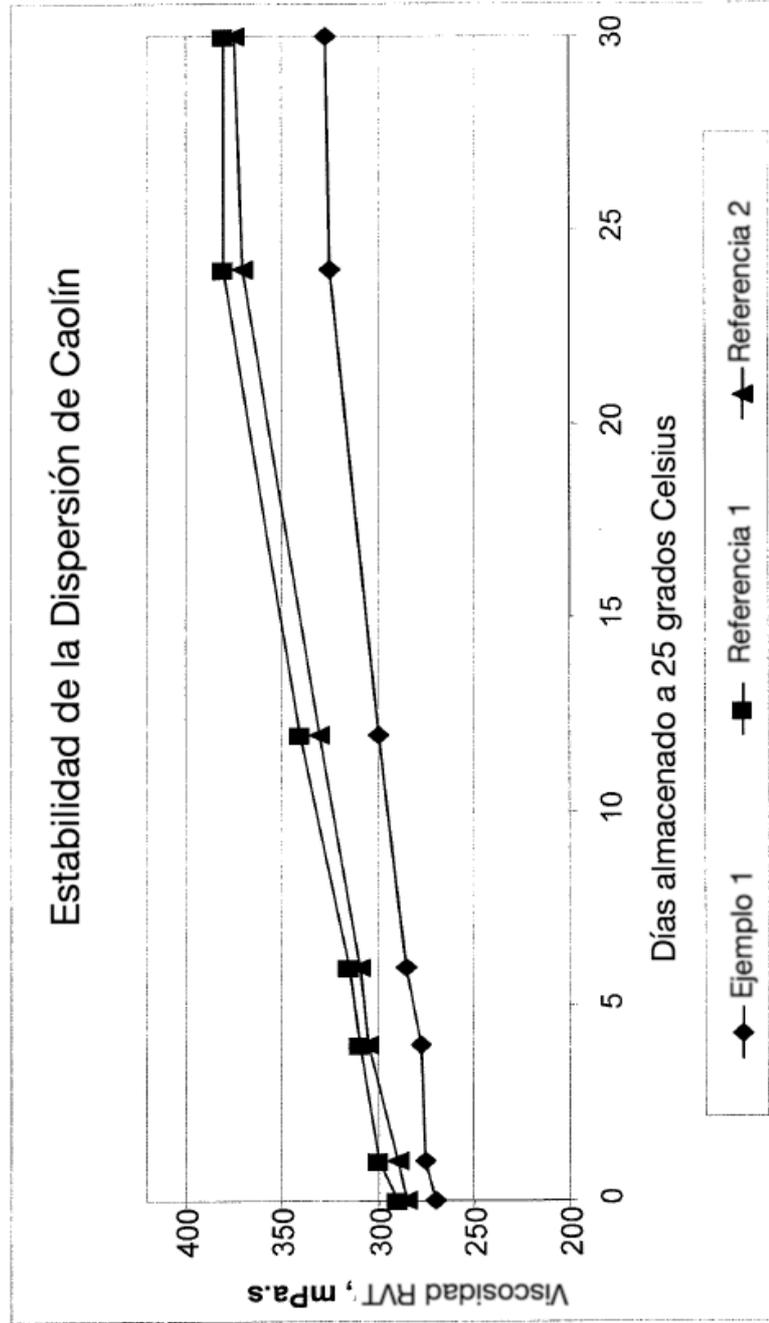


Figura 4

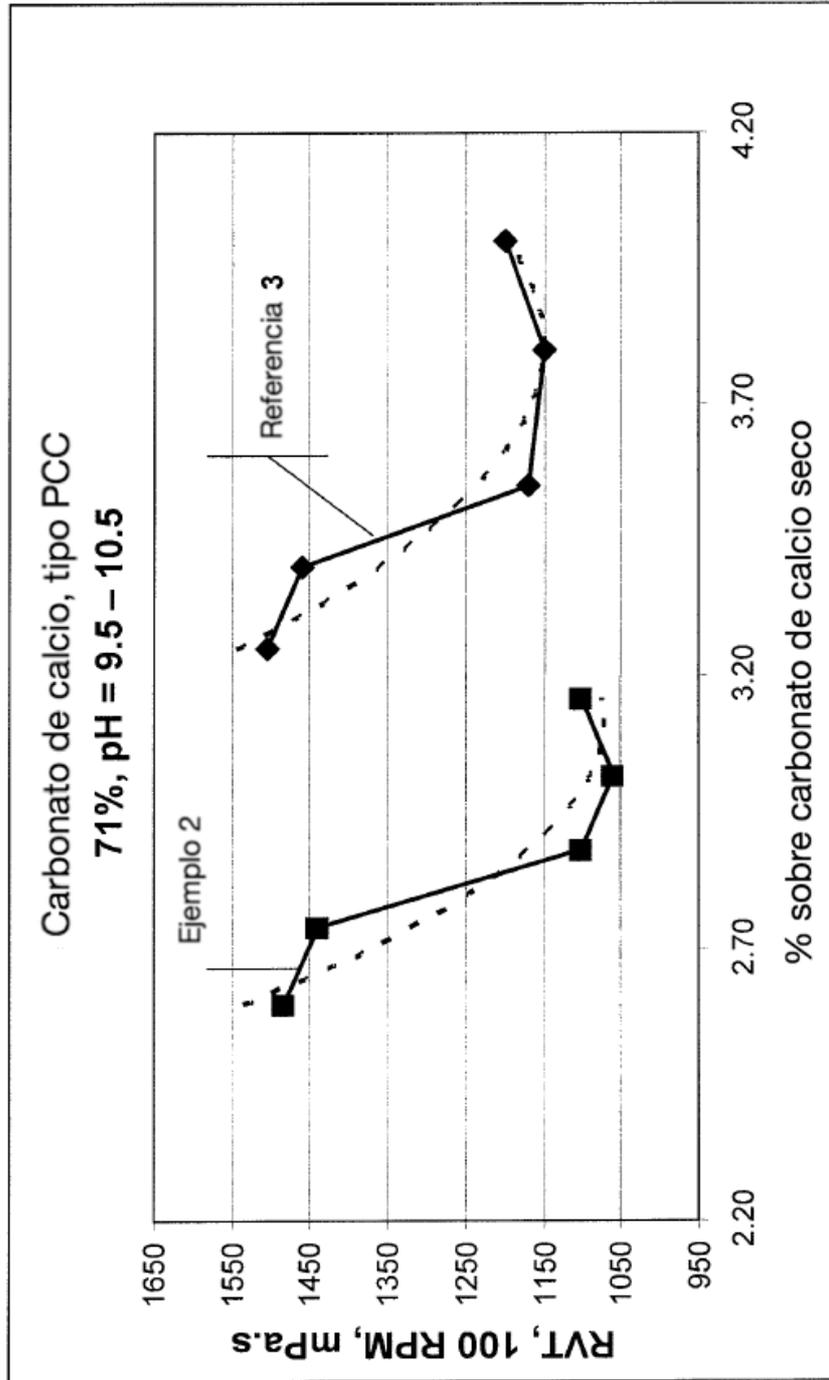


Figura 5

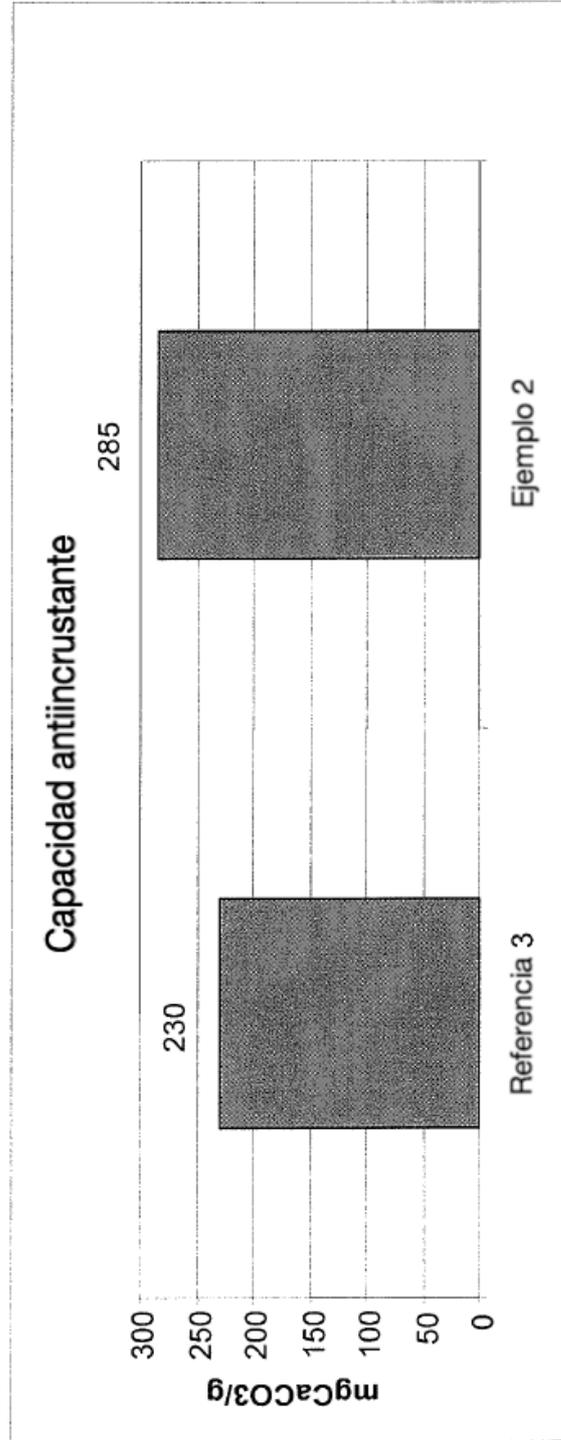


Figura 6

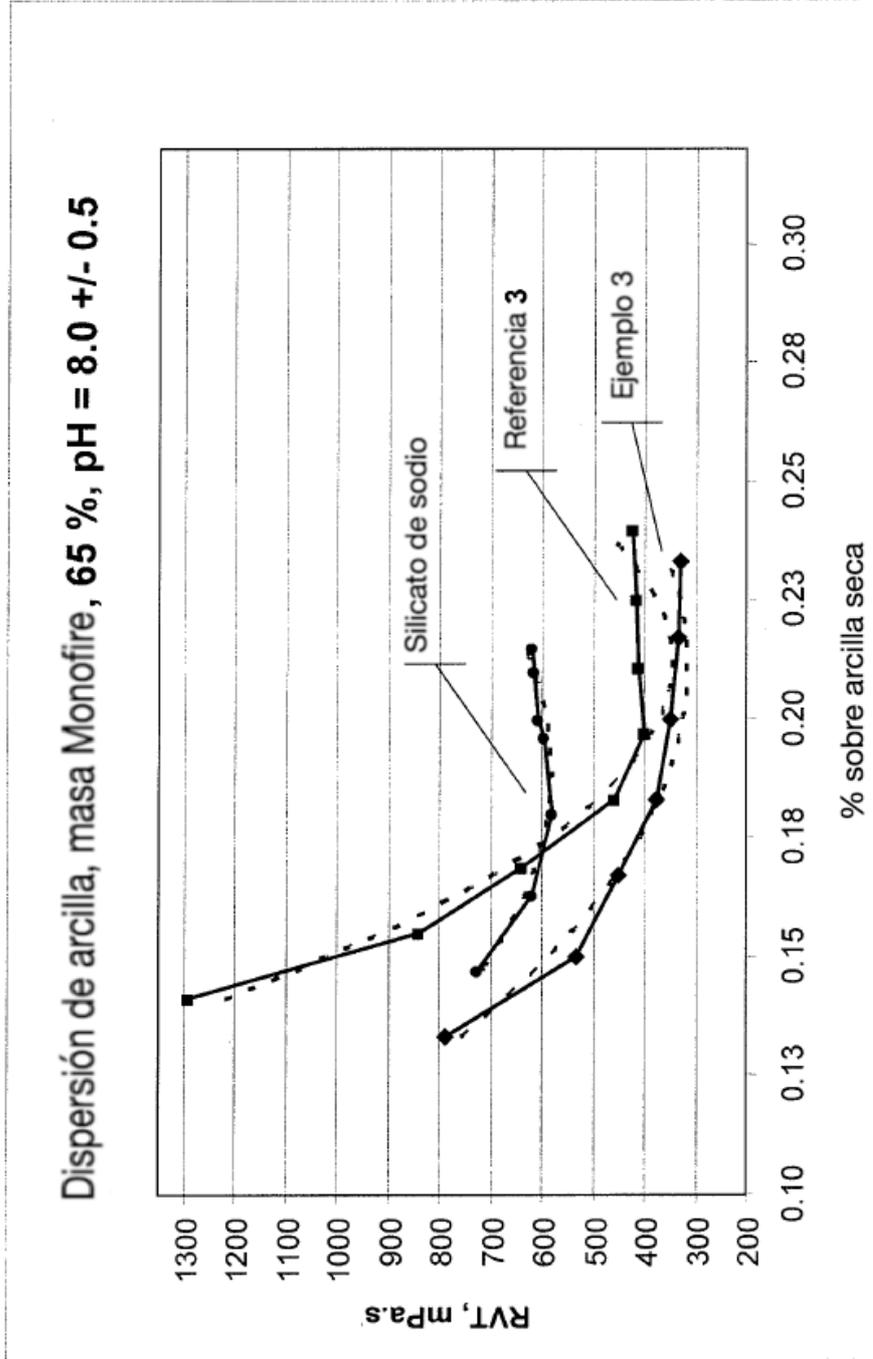


Figura 7

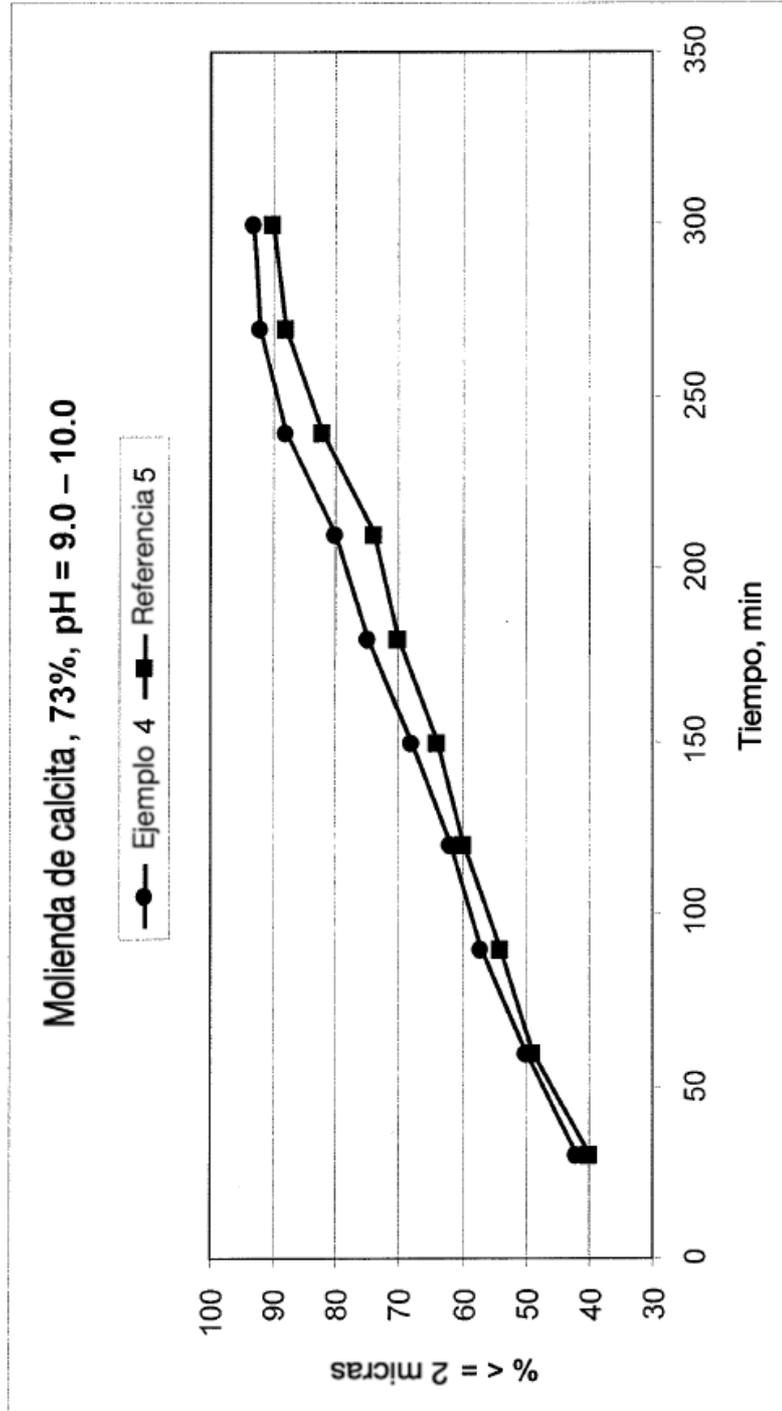


Figura 8

