

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 413**

51 Int. Cl.:

B01F 17/14 (2006.01)

C02F 5/14 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2012 PCT/EP2012/051614**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12104325**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2012 E 12701528 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2670523**

54 Título: **Ácidos poliacrílicos que contienen fósforo de bajo peso molecular y uso de los mismos como inhibidores de incrustaciones en sistemas de transporte de agua**

30 Prioridad:

04.02.2011 EP 11153341

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

05.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DETERING, JÜRGEN;
URTEL, BOLETTE;
NIED, STEPHAN y
HEINTZ, EWALD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 636 413 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 que contienen fósforo de bajo peso molecular y uso de los mismos como inhibidores de incrustaciones en sistemas de transporte de agua.

5 La invención se refiere a ácidos poliacrílicos que contienen fósforo de bajo peso molecular, a soluciones acuosas que contienen los mismos, a procesos para la producción de los mismos y también a su uso como inhibidores de incrustaciones en sistemas de transporte de agua.

10 La solubilidad de la mayoría de las sustancias en el agua es limitada. La prevención de los depósitos minerales en los sistemas de transporte de agua es importante en el tratamiento de aguas industriales. Las sustancias y sales inorgánicas tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de bario y fosfato de calcio tienen una baja solubilidad en agua. Cuando estos ingredientes disueltos se concentran en sistemas acuosos, su producto de solubilidad se excede, lo que hace que estas sustancias se precipiten y formen depósitos. La solubilidad de las sustancias depende de la temperatura y del pH. Los incrementos de temperatura y/o de pH asimismo pueden ser la causa de las precipitaciones indeseables y las formaciones de incrustaciones en los sistemas de alimentación de agua a calderas y para refrigeración sobre las superficies de transferencia térmica o en las tuberías.

15 Las precipitaciones y depósitos de sulfato de calcio en sistemas de transporte de agua en particular han de evitarse ya que son muy difíciles de eliminar de nuevo. El uso intensivo en costes y tiempo de agentes formadores de complejos potentes tales como EDTA generalmente es imprescindible, dado que los métodos normales tales como la limpieza mecánica o el uso de ácido no son satisfactorios para retirar los depósitos.

20 No sólo en los sistemas de alimentación de agua de calderas y de refrigeración se intenta evitar la formación de incrustaciones de sulfato de calcio y de otros depósitos de incrustaciones salinas. La desalinización de agua de mar por destilación y mediante procedimientos de membrana tales como la ósmosis inversa o la electrodiálisis hay un empeño por no dejar aparecer estos depósitos sólidos.

25 Se sabe que los ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular preparados por polimerización por radicales libres y sus sales se utilizan como inhibidores de incrustaciones en el tratamiento de agua industrial y en la desalinización de agua marina debido a sus propiedades dispersantes y de inhibición del crecimiento de cristales. El peso molecular promedio en peso (M_w) de estos polímeros debe ser $< 50\ 000$ para un buen efecto. Los ácidos acrílicos con $M_w < 10\ 000$ a menudo son particularmente eficaces. Para producir ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular, se añaden agentes de transferencia de cadena y reguladores del peso molecular durante la polimerización por radicales libres de ácido acrílico. Estos reguladores tienen que ser adaptados al iniciador de la polimerización y también al procedimiento de polimerización. Ejemplos de iniciadores son percompuestos orgánicos e inorgánicos, tales como peroxodisulfatos (persulfatos), peróxidos, hidroperóxidos y perésteres, compuestos azoicos tales como 2,2-azobisisobutironitrilo y sistemas redox con componentes orgánicos e inorgánicos. Los reguladores utilizados frecuentemente son compuestos de azufre inorgánicos, tales como hidrógenosulfitos, disulfitos y ditionitas, sulfuros orgánicos, sulfóxidos, sulfonas y compuestos mercapto tales como mercaptoetanol, ácido tioglicólico y también compuestos de fósforo inorgánicos tales como ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) y sus sales (por ejemplo, hipofosfito de sodio).

40 La patente EP-A 405 818 divulga un procedimiento para preparar polímeros a partir de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y opcionalmente otros monómeros utilizando persulfato de sodio como iniciador en presencia de hipofosfito como regulador, en cuyo caso está presente un neutralizador alcalino durante la polimerización en una cantidad suficiente para neutralizar al menos el 20% de los grupos ácidos. Los polímeros de bajo peso molecular obtenidos contienen al menos 80% del fósforo proveniente del hipofosfito. Al menos 70% del fósforo debe encontrarse dentro de la cadena de polímero, como fosfinato de dialquilo. Los polímeros así obtenidos se utilizan entre otras cosas, como aditivos para detergentes de lavandería, dispersantes para suspensiones de arcilla o inhibidores de formación de depósitos para tratamiento de agua.

45 En los ejemplos de realización el ácido acrílico se polimeriza en agua en presencia de hipofosfito como regulador y persulfato de sodio como iniciador utilizando el método de alimentación en el que se añade una solución de hidróxido de sodio acuoso durante la polimerización como una alimentación continua adicional. Se obtiene un ácido poliacrílico acuoso que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 2700 g/mol, que contiene 72% de fósforo en el hipofosfito de sodio como fosfinato de dialquilo, 18% como fosfinato de monoalquilo y 10% en forma de sales inorgánicas. En un ejemplo comparativo se prescinde de la alimentación de hidróxido sódico acuoso y se neutraliza con solución de hidróxido de sodio sólo después de que ha terminado la polimerización. En este caso se obtiene un ácido poliacrílico acuoso que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 4320 g/mol, que contiene sólo el 45% del fósforo en el hipofosfito de sodio como fosfinato de dialquilo, 25% como fosfinato de monoalquilo y 30% en forma de sales inorgánicas.

55 La patente EP-A 0 510 831 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros a partir de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y opcionalmente otros monómeros que no contienen grupos carboxilos, en presencia de ácido hipofosforoso como

agente de transferencia de cadena. Al menos 40% del fósforo incorporado en el polímero está presente como fosfinato de monoalquilo y fosfonato de monoalquilo en el extremo de la cadena polimérica. Los copolímeros se utilizan, entre otros, como dispersantes, inhibidores de formación de depósitos y aditivos detergentes.

5 La patente EP-A 0 618 240 divulga un procedimiento para la polimerización de monómeros en agua en presencia de un iniciador hidrosoluble y ácido hipofosforoso o una de sus sales. El procedimiento se lleva a cabo de tal manera que el contenido de polímero al final de la polimerización es de por lo menos 50% en peso. Este método logra que se incremente la cantidad del fósforo incorporado al polímero que proviene del hipofosfito. Éste está presente en el polímero en forma de fosfinato de dialquilo, fosfinato de monoalquilo así como de fosfonato de monoalquilo. No se proporciona información sobre la distribución del fósforo. Los copolímeros se utilizan, entre otros, como dispersantes,
10 inhibidores de formación de depósitos y aditivos de detergentes.

La patente EP-A 1 074 293 divulga ácido poliacrílico terminado en fosfonato que tiene un peso molecular M_w de 2000 a 5800 g/mol como un dispersante para la preparación de suspensiones acuosas de carbonato de calcio, caolín, arcilla, talco y óxidos metálicos que tienen un contenido de sólidos de por lo menos 60% en peso.

15 La publicación JP 2010-77340 A divulga un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico con los pasos procedimentales: a) adición de agua al recipiente de reacción, b) adición de ácido acrílico en presencia de hipofosfito y peroxodisulfato y c) neutralización con solución de hidróxido de sodio. De acuerdo con el ejemplo 1, se obtiene un polímero de ácido acrílico con un peso molecular medio en peso M_w de 6537 g/mol. De acuerdo con el ejemplo 5, se obtiene un polímero de ácido acrílico con bajo contenido de fósforo enlazado en el extremo de la cadena polimérica, con un peso molecular medio en peso M_w de 6442 g/mol. Los polímeros de ácido acrílico según los ejemplos 2, 3, 4 y 6 presentan en parte pesos moleculares medios en peso todavía más altos de hasta 9944 g/mol. Los pesos moleculares medios en peso de los polímeros de ácido acrílico obtenidos también son relativamente altos y se encuentran sin excepción por encima de 6000 g/mol.
20

La solicitud internacional de patente WO 2011/054789 A1, no publicada antes, con prioridad más antigua, divulga un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de homo-o copolímeros de ácido acrílico por medio de un procedimiento continuo en el cual los materiales de partida y agua se mezclan continuamente en una unidad de mezcla, se hacen pasar por una zona de reacción y se polimerizan continuamente, en cuyo caso la zona de reacción presenta un determinado perfil de temperatura. No se divulga un procedimiento en el cual (i) se carga previamente agua, dado el caso, comonomero, y (ii) se adicionan continuamente ácido acrílico y, dado el caso, comonomero (procedimiento de alimentación).
25

30 La solicitud internacional de patente WO 2009/133186 A1 divulga un procedimiento para la preparación continua de un polímero en el cual dos corrientes líquidas que contienen un monómero polimerizables por radicales libres, un regulador y un iniciador se mezclan en un mezclador microestructurado y se polimerizan en una zona de reacción. En el ejemplo procedimental 2, se mezcla una solución acuosa de ácido acrílico y AMPS en un micromezclador con una solución acuosa de persulfato de sodio y a continuación se mezcla con una solución acuosa de hipofosfito de sodio en un segundo micromezclador. La solución de reacción resultante se bombea por un capilar de reacción. El polímero obtenido se usa como agente de dispersión para una suspensión de carbonato de calcio. Tampoco se divulga un procedimiento de alimentación.
35

La publicación EP 2 182 011 A1 divulga un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico en presencia de un regulador que contiene azufre (el llamado reactivo RAFT). En los ejemplos se carga previamente el reactivo RAFT en agua y se adiciona continuamente ácido acrílico. No se divulga la presencia de hipofosfito. Como iniciador se usa un compuesto azoico.
40

El objetivo de la presente invención es proporcionar ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular que tienen un desempeño efecto inhibidor de depósitos mejorado que principalmente impiden de manera eficiente las precipitaciones y los depósitos de sulfato de calcio en sistemas de transporte de agua en particular y también un procedimiento para su preparación.
45

El objetivo se logra mediante soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico que tienen un peso molecular medio en peso de 1000 a 4000 g/mol, que pueden obtenerse por polimerización de ácido acrílico en el modo de alimentación con peroxodisulfato como iniciador en presencia de hipofosfito como regulador en agua como disolvente, en el que

(i) inicialmente son cargados agua y opcionalmente uno o varios comonomeros etilénicamente insaturados, y

50 (ii) se añaden de forma continua ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, opcionalmente uno o varios comonomeros etilénicamente insaturados, una solución acuosa de peroxodisulfato y una solución acuosa de hipofosfito, y

(iii) se añade una base después de finalizar la alimentación de ácido acrílico a la solución obtenida, en donde el contenido de comonomero no excede de 30% en peso, basado en el contenido total de monómero, y a lo sumo 16%

del fósforo se encuentra presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato enlazados en el extremo de la cadena del polímero.

5 También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de los polímeros de ácido acrílico mediante polimerización de ácido acrílico en el modo de operación por alimentación, con peroxodisulfato como iniciador, en presencia de hipofosfito como regulador, en agua como disolvente, en donde el agua y, opcionalmente, uno o más comonómeros etilénicamente insaturados se cargan inicialmente, y se adicionan continuamente ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, opcionalmente uno o más comonómeros etilénicamente insaturados, una solución acuosa de peroxodisulfato y una solución de hipofosfito acuosa y después de finalizar la alimentación de ácido acrílico, la solución obtenida es al menos parcialmente neutralizada mediante la adición de la base, en cuyo caso el contenido de comonómero no excede de 30% en peso, basado en el contenido total de monómero.

15 En general, el agua está cargada inicialmente y se calienta a la temperatura de reacción de por lo menos 75°C y preferiblemente en el intervalo de 95 a 105°C. A temperaturas por debajo de 75°C, la velocidad de descomposición de peroxodisulfato generalmente ya no es suficiente. Además, una solución acuosa de ácido fosforoso se puede incluir en la carga inicial como un inhibidor de la corrosión.

20 A continuación inician las alimentaciones continuas de ácido acrílico, opcionalmente de otro monómero, etilénicamente insaturado, del iniciador y del regulador. El ácido acrílico se añade en forma ácida, no neutralizada. En general, las alimentaciones inician al mismo tiempo. Tanto el peroxodisulfato como el iniciador así como también el hipofosfito como regulador se emplean en forma de sus soluciones acuosas. El peroxodisulfato se utiliza generalmente en forma de la sal de sodio o la sal de amonio. El hipofosfito puede utilizarse en la forma de ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) o en forma de sales del ácido hipofosforoso. Es particularmente preferible utilizar hipofosfito como ácido hipofosforoso o como sal de sodio.

El contenido de peroxodisulfato de la solución acuosa de peroxodisulfato es preferiblemente de 5% a 10% en peso. El contenido de hipofosfito de la solución acuosa de hipofosfito es preferiblemente de 35% a 70% en peso.

25 Preferiblemente se utiliza peroxodisulfato en cantidades de 0,5% a 10% en peso y preferiblemente de 0,8% a 5% en peso, basado en la cantidad total de monómeros (ácido acrílico y opcionalmente comonómeros).

Preferiblemente se utiliza el hipofosfito en cantidades de 8% a 25% en peso y más preferiblemente de 8% a 15% en peso, basado en la cantidad total de monómeros.

30 La adición de las alimentaciones individuales se efectúa preferiblemente de modo lineal, es decir que la cantidad de alimentación por unidad de tiempo $\Delta m/\Delta t$ (= velocidad de alimentación) es constante a lo largo de toda la duración de la alimentación.

35 La duración de la alimentación de iniciador puede ser de hasta 50% más larga que la duración de la alimentación de ácido acrílico. Preferiblemente, la duración de la alimentación del iniciador es de aproximadamente 3 a 20% más larga que la duración de la alimentación de ácido acrílico. La duración de la alimentación del regulador puede ser de hasta 30% más breve que la duración de la alimentación de ácido acrílico. Preferiblemente, la duración de la alimentación del regulador es de aproximadamente 3 a 20% más breve que la duración de la alimentación de ácido acrílico.

40 La duración de la alimentación de ácido acrílico es, por ejemplo, de 3 a 6 horas. Cuando todas las alimentaciones inician simultáneamente, por ejemplo, la alimentación del regulador termina de 10 a 20 minutos antes del final de la alimentación de ácido acrílico y la alimentación de iniciador termina de 10 a 20 min después del final de la alimentación de ácido acrílico.

45 En general, tras la finalización de la alimentación de ácido acrílico, la solución acuosa se neutraliza al menos parcialmente mediante la adición de una base. La solución acuosa de hidróxido sódico se utiliza preferiblemente como base. La neutralización se lleva a cabo generalmente durante un período comparativamente largo que va por ejemplo de 1/2 hora a 3 horas con el fin de poder disipar bien el calor de neutralización. En general, se añade suficiente base para que el valor de pH posteriormente se encuentre en el intervalo de 3 a 9 y preferiblemente de 3,5 a 8,5.

En una variante la polimerización se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas inerte. En tal caso se obtienen polímeros de ácido acrílico cuyo fósforo enlazado terminalmente se encuentra esencialmente (generalmente en al menos 90%) en forma de grupos fosfinato.

50 Se obtienen soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico que tienen un contenido de sólidos por lo general de al menos 30% en peso, preferiblemente de al menos 35% en peso, de modo particularmente preferido de 40% a 70% en peso, principalmente de 40 % a 55% en peso de polímero.

Los polímeros de ácido acrílico también pueden transferirse a forma de polvo o de gránulo mediante un procedimiento adecuado de secado tal como secado por pulverización, granulación por pulverización, secado en rollo o secado por paletas.

5 La solución acuosa de polímeros de ácido acrílico que puede obtenerse de este modo tiene generalmente un contenido total de fósforo enlazado orgánicamente y dado el caso inorgánicamente, en cuyo caso

(a) una primera parte del fósforo está presente en forma de grupos fosfinato enlazados en la cadena de polímero,

(b) una segunda parte del fósforo está presente en forma de fosfinato y/o grupos fosfonato enlazados en el extremo de la cadena polimérica,

10 (c) dado el caso, una tercera parte del fósforo está presente en forma de sales inorgánicas de fósforo que están disueltas.

Generalmente al menos 70% y preferiblemente al menos 76% del contenido total de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato enlazados en la cadena de polímero.

En muchos casos, incluso al menos 78% del contenido total de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato enlazados en la cadena de polímero.

15 De acuerdo con la invención, como máximo el 20% y preferiblemente como máximo el 16% del fósforo está presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato enlazados en el extremo de la cadena de polímero. De modo particularmente preferible 8 a 6% del fósforo se encuentran presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato enlazados en el extremo de la cadena del polímero.

20 Hasta el 20% del fósforo contenido en la solución acuosa de los polímeros de ácido acrílico puede estar presente en forma de fósforo inorgánico, principalmente en forma de hipofosfito y fosfito. Preferiblemente de 2 a 15% y de modo particularmente preferido de 4 a 11% del fósforo total está presente en forma de fósforo enlazado inorgánicamente.

La proporción de fósforo enlazado en la cadena de polímero al fósforo enlazado en el extremo de la cadena es de por lo menos 4:1. Esta relación es preferiblemente de por lo menos 4,5:1 a 10:1 y principalmente de 5:1 a 8:1.

25 El peso molecular promedio en peso del polímero de ácido acrílico es de 1000 a 4000 g/mol, de modo particularmente preferido de 1000 a 3000 g/mol y principalmente de 1200 a 2500 g/mol.

El peso molecular del polímero de ácido acrílico se puede ajustar de una manera dirigida mediante la cantidad de regulador utilizada.

30 El peso molecular se determina mediante cromatografía de permeación en gel en soluciones acuosas neutras de los polímeros de ácido acrílico utilizando una red de copolímero de metacrilato de hidroxietilo (HEMA) como fase estacionaria y estándares de poliacrilato.

El índice de polidispersidad M_w/M_n del polímero de ácido acrílico es generalmente $\leq 2,5$ y preferiblemente ≤ 2 .

Los valores K de los polímeros están entre 10 y 25, preferiblemente entre 10 y 20 y de modo particularmente preferido entre 12 y 18, tal como se mide a pH 7 en solución acuosa al 1% en peso, a 25 °C de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulose-Chemie volumen 13, páginas 58-64 y 71-74 (1932).

35 El polímero de ácido acrílico puede contener hasta 30% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso, de modo particularmente preferido hasta 10% en peso, basado en todos los monómeros etilénicamente insaturados, los comonómeros etilénicamente insaturados como unidades polimerizadas. Ejemplos de comonómeros etilénicamente insaturados adecuados son ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico
40 y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y también sus sales. Las mezclas de estos comonómeros también pueden estar contenidas.

Los comonómeros pueden ser totalmente incluidos en la carga de reacción inicial, en parte cargados inicialmente y en parte añadidos como alimentación; o añadidos completamente como alimentación. Cuando son parcial o totalmente añadidos como la alimentación, por lo general se añaden de manera sincronizada con el ácido acrílico.

Principalmente se da preferencia a los homopolímeros de ácido acrílico y sin fracción de comonómero.

45 También es objeto de la invención el uso de las soluciones acuosas de los polímeros de ácido acrílico como inhibidores de incrustaciones en sistemas transportadores de agua.

Mediante los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la invención se inhibe la formación de incrustaciones de sulfato de calcio.

5 Los sistemas de transporte de agua en los que se pueden utilizar los polímeros de ácido acrílico son principalmente plantas de desalinización de agua de mar, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de alimentación de agua de calderas.

10 Los polímeros de la presente invención se añaden generalmente a los sistemas de transporte de agua en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. La dosificación óptima depende de la exigencia del uso respectivo y de las condiciones de operación del procedimiento respectivo. En la desalinización térmica de agua de mar se emplean los polímeros preferiblemente en concentraciones de 0,5 mg/l a 10 mg/l. En circuitos industriales de refrigeración o sistemas de alimentación de agua de calderas encuentran aplicación concentraciones de polímero de hasta 100 mg/l. El análisis de agua se lleva a cabo frecuentemente para determinar la fracción de sales formadoras de incrustaciones y por lo tanto la dosis óptima.

15 A los sistemas de transporte de agua también pueden adicionarse formulaciones que, dependiendo de los requisitos, pueden contener, además de los polímeros de acuerdo con la invención, fosfonatos, polifosfatos, sales de zinc, sales de molibdeno, inhibidores orgánicos de la corrosión tales como benzotriazol, toliltriazol, bencimidazol o alcoxilatos de etinilcarbinol, biocidas, agentes formadores de complejos y/o agentes tensioactivos. Ejemplos de fosfonatos son ácido 1-hidroxietano-1.1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido dietilentiainapenta(metilenfosfónico) y ácido etilendiaminatetra(metilenfosfónico) (EDTMP), que se usan respectivamente en forma de sus sales de sodio.

20 La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

25 La determinación de los pesos moleculares se efectuó en todos los casos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En tal caso fueron operadas 2 columnas (Suprema lineal M) y una precolumna (pre-columna Suprema), todos de la marca Suprema-Gel (HEMA) de la compañía Polymer Standard Services (Maguncia, Alemania), se operaron a 35°C con una velocidad de flujo de 0,8 ml/min. El eluyente utilizado fue una solución acuosa regulada con TRIS a pH 7, la cual se mezcló con NaCl de 0,15 M y NaN₃ de 0,01 M. La calibración se efectuó con un estándar Na-PAA, cuya curva de distribución de peso molecular integral había sido determinada por acoplamiento de dispersión de luz láser SEC, de acuerdo con el procedimiento de calibración de MJR Cantow et al. (J. Polym. Sci., A-1, 5 (1967) 1391-1394), aunque sin la corrección de concentración propuesta allí. Todas las muestras se ajustaron a pH 7, una porción de la solución se diluyó con agua desionizada a un contenido de sólidos de 1,5 mg/ml y se agitó durante 12 horas. A continuación las muestras se filtraron. Se inyectaron respectivamente 100 µl por medio de un Sartorius Minisart RC (0,2 µm).

Ejemplos

Ejemplo A

35 Un reactor se cargó inicialmente con 425,0 g de agua desionizada, y se calentó en atmósfera de nitrógeno a temperatura interna de 102°C. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 481,0 g de un ácido acrílico destilado, 206,0 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico y 246,0 g de una solución acuosa al 59% en peso de hipofosfito de sodio por separado y en paralelo bajo agitación. El ácido acrílico se añadió dentro de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 4,25 horas y el hipofosfito de sodio dentro de 3,75 horas. Después de terminar la alimentación de ácido acrílico, el conducto se lavó con 30,0 g de agua desionizada y se adicionaron 536,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio acuoso dentro de 1 hora a 100 °C de temperatura interna. Después la solución de polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente. El pH, los pesos moleculares medios M_n y M_w y el contenido de sólidos y el contenido residual de ácido acrílico se determinaron y se evaluó visualmente la solución.

Ejemplo B

50 Un reactor se cargó inicialmente con 425,0 g de agua desionizada y se calentó en atmósfera de nitrógeno a temperatura interna de 102°C. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 481,0 g de un ácido acrílico destilado, 138,0 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico y 164,0 g de una solución acuosa al 59% en peso de hipofosfito de sodio, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 4,25 horas y el hipofosfito de sodio dentro de 3,75 horas. Después de terminar la alimentación de ácido acrílico, el conducto se lavó con 30,0 g de agua desionizada y se adicionaron 525,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio a temperatura interna de 102°C dentro de una hora. Después la solución de polímero se enfrió a la temperatura ambiente. El pH, los pesos moleculares medios M_n y M_w y el contenido de sólidos se determinaron y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo C

Un reactor cerrado se cargó inicialmente con 425 g de agua desionizada. A continuación se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 98°C de temperatura interna. A esta temperatura, se añadieron simultáneamente 481 g de un ácido acrílico destilado, 69 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico y 82 g de una solución acuosa al 59% en peso de hipofosfito de sodio, por separado y en paralelo agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 4,25 horas y el hipofosfito de sodio dentro de 3,75 horas. Después de terminar la alimentación de ácido acrílico, el conducto de ácido acrílico se lavó con 30 g de agua desionizada y luego se añadieron 55 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio a 98°C de temperatura interna dentro de 1 hora. Esto fue seguido por la adición de otros 225 g de agua desionizada y la solución de polímero se enfrió a la temperatura ambiente. El valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos se determinaron y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo D

Un reactor se cargó inicialmente con 50 g de polímero del ejemplo 9. A temperatura ambiente, se añadieron 17,5 g de solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio a 98°C de temperatura interna dentro de 1 hora. El pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos se determinaron y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo E

Un reactor se cargó inicialmente con 230,0 g de agua desionizada. A continuación se calentó en atmósfera de nitrógeno a 102°C de temperatura interna. A esta temperatura, se añadieron simultáneamente, 480,8 g de un ácido acrílico destilado, 69,0 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico y 57,0 g de una solución acuosa al 59% en peso de hipofosfito de sodio, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 5,25 horas y el hipofosfito de sodio dentro de 4,75 horas. Después de terminada la alimentación de ácido acrílico el conducto se lavó con 30,0 g de agua desionizada y se agitó a 95°C de temperatura interna durante 2 horas. Luego se añadieron 175,0 g de agua desionizada y en este caso la solución del polímero se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la solución de polímero se ajustó a pH 7 con solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio. El pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos se determinaron y la solución fue evaluada visualmente.

Ejemplo F

Un reactor se cargó inicialmente con 425,0 g de agua desionizada, y se calentó en atmósfera de nitrógeno a 100°C de temperatura interna. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 481,0 g de un ácido acrílico destilado, 69,0 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico y 41,0 g de una solución acuosa al 59% en peso de hipofosfito de sodio, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 4,25 horas y el hipofosfito de sodio dentro de 3,75 horas. Después de finalizada la alimentación de ácido acrílico, el conducto se lavó con 30,0 g de agua desionizada y se adicionaron 527,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio a 100 °C de temperatura interna dentro de 1 hora. Después, la solución de polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente. El pH, los pesos moleculares medios M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido residual de ácido acrílico se determinaron y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo G

Un reactor se cargó inicialmente con 325,0 g de agua desionizada, y se calentó en atmósfera de nitrógeno a temperatura interna de 95°C. A esta temperatura, se adicionaron simultáneamente 562,5 g de un ácido acrílico destilado, 542,4 de una solución acuosa al 49% en peso de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (Na-AMPS) estabilizada con 250 ppm de MEHQ, 533,0 g de una solución acuosa al 7% de peroxodisulfato sódico y 127,1 g de una solución acuosa al 59% de hipofosfito de sodio, por separado y en paralelo, con agitación. El ácido acrílico y Na-AMPS se añadieron dentro de 3 horas, peroxodisulfato de sodio dentro de 4,5 horas e hipofosfito de sodio dentro de 2,75 horas. Después de terminar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 175,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio a temperatura interna de 95 °C dentro de 2 horas. Después, la solución de polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente. El pH, los pesos moleculares medios M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido residual de ácido acrílico se determinaron y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplos Comparativos**Ejemplo H**

En un reactor se cargaron inicialmente 200,0 g de agua desionizada junto con 2,7 g de una solución acuosa al 50% en peso de ácido fosforoso y se calentó en atmósfera de nitrógeno a temperatura interna de 101°C. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 428,0 g de un ácido acrílico destilado, 123,0 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato de sodio y 108,0 g de 2-mercaptoetanol, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 5 horas, peroxodisulfato de sodio dentro de 5,25 horas y 2-mercaptoetanol dentro de 4,75 horas.

Después de terminar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se continuó la agitación a temperatura interna 101°C durante otros 15 minutos y a continuación se enfrió a 80 °C de temperatura interna. A 80 °C de temperatura interna se añadieron 16,2 g de una solución acuosa al 5,38 % en peso de un iniciador azoico (Wako V50) dentro de 30 minutos se agitó posteriormente durante 1 hora. Luego se adicionaron 475,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio durante 1 hora a temperatura interna de 80-95°C y se agitó durante 10 minutos. Luego se adicionaron 14,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de peróxido de hidrógeno en 30 minutos, y se polimerizó posteriormente durante 4 horas a 80 °C. Después, la solución de polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente. El pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos se determinaron y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo I

En un reactor se cargaron inicialmente 230,0 g de agua desionizada junto con 3,05 g de una solución acuosa al 50% en peso de ácido de fósforo y se calentó en atmósfera de nitrógeno a una temperatura interna de 99°C. A esta temperatura, se añadieron simultáneamente 479,35 g de un ácido acrílico destilado, 68,65 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico y 59,9 g de 2-mercaptoetanol, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió en 5 horas, peroxodisulfato de sodio en 5,25 horas y 2-mercaptoetanol en 4,75 horas. Al término de la alimentación de ácido acrílico, el conducto se lavó con 12,5 g de agua desionizada y después de terminar la alimentación de peroxodisulfato de sodio se continuó la agitación a temperatura interna de 105°C durante 15 minutos, seguido por enfriamiento a temperatura interna de 80°C. A temperatura interna de 80°C se añadieron 5,0 g de una solución acuosa al 6% de Wako V50 dentro de 1 hora. Al término de la adición, el conducto se lavó con 5,0 g de agua desionizada, y se agitó posteriormente a 80°C durante 1 hora. A continuación se añadieron 21,5 g de solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio a la temperatura interna máxima de 105 °C dentro de 1 hora. A continuación se agitó durante 10 minutos, luego se adicionaron 26,25 g de una solución acuosa al 50% de peróxido de hidrógeno dentro de 1,3 horas y se polimerizó posteriormente por 15 minutos a 80°C. Posteriormente, se añadieron 140,0 g de agua desionizada y en este caso la solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente. Se determinaron el pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo J

El reactor se cargó inicialmente con 230,0 g de agua desionizada junto con 3 kg de una solución acuosa al 50% en peso de ácido fosforoso seguido por calentamiento en atmósfera de nitrógeno a una temperatura interna de 99 °C. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 516,9 g de un ácido acrílico destilado, 67,4 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato de sodio y 44 g de 2-mercaptoetanol, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 4 horas y el 2-mercaptoetanol dentro de 3,75 horas. Al término de la alimentación de ácido acrílico se lavó el conducto de ácido acrílico con 12,5 g de agua desionizada y además se añadieron 20 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico dentro de 30 minutos. Esto fue seguido por agitación a la temperatura interna de 99°C durante 30 minutos y se enfrió a temperatura interna de 80°C. A temperatura interna de 80°C, se añadieron 10 g de una solución acuosa al 6% en peso de Wako V50 dentro de 1 hora, el conducto se lavó con 5 g de agua desionizada y se continuó la agitación durante 1 hora. Después se adicionaron 560 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio a temperatura interna de 95 °C dentro de 1 hora y se agitó todavía durante 10 minutos. Después se añadieron 20 g de una solución acuosa al 50% de peróxido de hidrógeno peso dentro de 1 hora y se polimerizó posteriormente a 80°C durante 15 minutos. A partir de esto se añadieron 100 g de agua desionizada y la solución de polímero se enfrió a la temperatura ambiente. Se determinaron el pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido residual de ácido acrílico y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo K

Se procedió como en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se adicionaron 50 g de una solución al 56% en peso de 2-mercaptoetanol y solo 62 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato de sodio.

Ejemplo L

Un reactor de 2 litros se cargó inicialmente con 230 g de agua desionizada junto con 3,1 g de una solución acuosa al 50% en peso de ácido fosforoso. Esto fue seguido por calentamiento a una temperatura interna de 99 °C en atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 520 g de un ácido acrílico destilado, 74 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato de sodio y 23,4 g de 2-mercaptoetanol, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 4 horas y 2-mercaptoetanol a menos dentro de 3,75 horas. Al término de la alimentación de ácido acrílico se adicionaron 500 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio en 15 minutos. Esto fue seguido de agitación a 99°C de temperatura interna durante 15 minutos y a continuación se enfrió a 80 °C de temperatura interna. A temperatura interna de 80°C, se añadieron 10,1 g de una solución acuosa al 6% en peso de Wako V50 dentro de 1 hora, seguido de 1 hora de agitación. Luego se añadieron 525 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio dentro de 2,8 horas a temperatura interna de 95°C seguido de agitación durante 1 hora. Después se añadieron 10,75 g de una solución acuosa al 50% en peso de peróxido de hidrógeno en 0,5 horas seguido de polimerización a 80°C durante 15 minutos. Después, se añadieron 125 g de agua desionizada y en este caso la solución de polímero se enfrió hasta

la temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos, el contenido residual de ácido acrílico y la solución fueron evaluados visualmente.

Ejemplo M

5 Un reactor cerrado se cargó inicialmente con 4 525 kg de agua desionizada. A continuación se calentó a temperatura interna de 95°C en atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura, se añadieron simultáneamente 11 096 kg de un ácido acrílico destilado, 4 756 kg de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico y 4 993 kg de una solución acuosa al 40% en peso de bisulfito de sodio, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 5,5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 5,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de 5,5 horas. Al término de la alimentación de ácido acrílico, el conducto se lavó con 50 kg de agua desionizada. Esto fue seguido de agitación a 95°C durante 15 minutos más y después se enfrió a 80°C de temperatura interna. A esta temperatura se añadieron 189 kg de una solución acuosa al 6% en peso de Wako V50 dentro de 1 hora. Después, se añadieron 12 505 kg de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio mientras que la temperatura interna no excedió 85°C. Después, la solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos y la solución se evaluó visualmente.

15 **Ejemplo N**

Un reactor se cargó inicialmente con 304,0 g de agua desionizada junto con 1,84 g de una solución acuosa al 50% en peso de ácido fosforoso seguido por calentamiento en atmósfera de nitrógeno a 98°C de temperatura interna. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 461,0 g de un ácido acrílico destilado, 132,0 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato de sodio y 196,0 g de una solución acuosa al 40% en peso de bisulfito de sodio, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 4,25 horas y el bisulfito de sodio dentro de 3,75 horas. Al término de la alimentación de ácido acrílico se añadieron 496,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio dentro de 1 hora a temperatura interna de 98°C seguido por polimerización a 98°C durante 1 hora. Después la solución de polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w , el contenido de sólidos y el contenido residual de ácido acrílico y la solución se evaluó visualmente.

Ejemplo O

Un reactor se cargó inicialmente con 184,0 g de agua desionizada. Esto fue seguido por calentamiento en atmósfera de nitrógeno a temperatura interna de 95 °C. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 647,7 g de un ácido acrílico destilado, 277,6 g de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato de sodio y 105,3 g de una solución acuosa al 40% en peso de bisulfito de sodio, por separado y en paralelo, agitando. El ácido acrílico se añadió dentro de 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de 5,25 horas y el bisulfito de sodio dentro de 5 horas. Al término de la alimentación de ácido acrílico, el conducto se lavó con 10,0 g de agua desionizada durante 6 minutos, seguido de agitación a la temperatura interna de 95°C durante 35 minutos más. Después, se añadieron 728,0 g de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio, en cuyo caso la temperatura interna no excedió 95°C, seguido por polimerización a 95°C durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 136,0 g de agua desionizada y en este caso la solución de polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después de que la temperatura interna se redujo a < 75°C, se añadieron 5,8 g de una solución acuosa al 49% en peso de peróxido de hidrógeno. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos y la solución se evaluó visualmente.

Los datos analíticos de los polímeros se recopilan en la tabla 1.

40

Tabla 1

Ejemplo	Contenido de sólidos [%] ^a	Valor de K ^b	pH (tg)	Mw ^c	PDI ^c	%-P interna ^d	%-P externa ^d	%-P inorg ^d
A	40,2	12,6	6,9	1270	1,2	81,2	13,5	5,3
B	42,2	14,6	7,0	2000	1,4	76,3	15,0	8,7
C	36,4	20,1	4,5	3620	1,7	81,4	11,4	7,2
D	39,0	20,1	7,0	3620	1,7	81,4	11,4	7,2
E e)	45,2	25,0	7,0	5560	2,1	84,7	12,1	2,6
F e)	42,3	29,1	7,0	7180	2,4	72,1	16,1	5,6
G	42,3	17,9	4,3	2870	2,0	89,5	8,2	2,2
H	49,7	12,6	7,6	1070	1,3	-	-	-
I	44,9	18,4	7,0	1860	1,8	-	-	-
J	46,7	22,0	7,2	3580	2,1	-	-	-
K e)	49,0	24,1	7,0	5020	1,7	-	-	-
L e)	45,2	29,5	7,2	7220	2,8	-	-	-
M	40,6	14,5	6,9	2470	1,5	-	-	-
N e)	43,5	20,3	6,9	4450	1,8	-	-	-

ES 2 636 413 T3

Ejemplo	Contenido de sólidos [%] ^a	Valor de K ^b	pH (tq)	Mw ^c	PDI ^c	%-P interna ^d	%-P externa ^d	%-P inorg ^d
O ^{e)}	44,7	30,6	6,9	9560	3,1	-	-	-
a) ISO 3251, (0.25 g, 150°C, 2h) b) determinado mediante el método de Fikents con una solución al 1% en agua desionizada c) determinado mediante cromatografía de permeación en gel d) determinado con RMN de ³¹ P{1H} y ³¹ P e) no es de acuerdo con la invención								

Uso como inhibidor de depósitos

Prueba de inhibición de sulfato de calcio

- 5 Una solución de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ y el polímero se agitó durante 24 horas a 70°C en un baño de agua. Después de filtrar la solución todavía caliente a través de un filtro Millex de 0,45 µm, el contenido de Ca del filtrado se determina mediante complejometría o por medio de un electrodo selectivo de Ca²⁺ y se determina la inhibición de CaSO₄ en % en comparación antes/después (véase fórmula I).

Condiciones

10	Ca ²⁺	2940 mg/l
	SO ₄ ²⁻	7200 mg/l
	Na ⁺	6400 mg/l
	Cl ⁻	9700 mg/l
	Polímero	5 mg/l (100 %)
	Temperatura	70°C
15	Tiempo	24 horas
	pH	8,0-8,5

Fórmula I:

- 20
$$\text{Inhibición de CaSO}_4 (\%) = \frac{\text{mg (Ca}^{2+}) \text{ después de 24 horas} - \text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor en blanco después de 24 h}}{\text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor nulo} - \text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor en blanco después de 24 h}} \times 100$$

Tabla 2

(Ejemplo)	Iniciador/regulador	Valor de K (al 1% en agua)	Mw (GPC)	Inhibición [%]
A	NPS / NHP	12,6	1270	79,2
B	NPS / NHP	14,6	2000	84,4
D	NPS / NHP	20,1	3620	43,6
E	NPS / NHP	25,0	5560	14,5
F	NPS / NHP	29,1	7180	12,1
G	NPS / NHP	17,9	2870	66,9
H	NPS/MCE/Azo	12,6	1070	22,6
I	NPS/MCE/Azo	18,4	1860	32,6
J	NPS/MCE/Azo	22,0	3580	19,3
K	NPS/MCE/Azo	24,1	5020	15,3
L	NPS/MCE/Azo	29,5	7220	12,6
M	NPS / NBS	14,5	2470	25,5
N	NPS / NBS	20,3	4450	19,9
O	NPS / NBS	30,6	9560	9,1

NPS = peroxosulfato de sodio

NHP = hipofosfito de sodio

MCE = mercaptoetanol

5 NBS = bisulfito de sodio

Azo = 2,2'-azobis(2-amidinopropano) diclorhidrato para polimerización secundaria

Los resultados muestran de manera inequívoca la superioridad de los polímeros de acuerdo con la invención según los ejemplos A, B, D frente a los polímeros comparativos según los ejemplos H, I, J, M, N. Según los ejemplos A, B y D, los pesos moleculares preferidos M_w son < 4000 y principalmente < 2500 .

10

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa de polímeros de ácido acrílico que tienen un peso molecular promedio en peso de 1000 a 4000 g/mol, que puede obtenerse mediante polimerización de ácido acrílico en el modo de alimentación, con peroxodisulfato como iniciador, en presencia de hipofosfito en agua como disolvente, en la cual
 - 5 (i) agua y opcionalmente uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados se cargan inicialmente, y
 - (ii) se añaden de forma continua ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, opcionalmente uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados, una solución acuosa de peroxodisulfato y una solución acuosa de hipofosfito, y
 - (iii) se añade una base a la solución acuosa después de finalizar la alimentación de ácido acrílico,
 - 10 en cuyo caso el contenido de comonómero no excede de 30% en peso, basado en el contenido total de monómero y a lo sumo 16% del fósforo se encuentra presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato enlazados en el extremo de la cadena polimérica.
2. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el peso molecular medio en peso de los polímeros de ácido acrílico es de 1200 a 2500 g/mol,
- 15 3. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el índice de polidispersidad de los polímeros de ácido acrílico $M_w / M_n \leq 2,5$.
4. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene un contenido total de fósforo, de fósforo enlazado orgánicamente y dado el caso en orgánicamente, en cuyo caso
 - (a) una primera parte del fósforo se presenta en forma de grupos fosfinato enlazados en la cadena del polímero,
 - 20 (b) una segunda parte del fósforo se presenta en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato enlazados en el extremo de la cadena del polímero,
 - (c) dado el caso una tercera parte del fósforo se presenta en forma de sales inorgánicas de fósforo,
 caracterizada porque al menos 70% del contenido total de fósforo se presenta en forma de grupos fosfinato enlazados en la cadena polimérica de los polímeros de ácido acrílico.
- 25 5. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque los polímeros de ácido acrílico son homopolímeros de ácido acrílico.
6. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los polímeros de ácido acrílico son copolímeros de ácido acrílico que contienen incorporados al polímero hasta 30% en peso, basado en todos los monómeros etilénicamente insaturados, de comonómeros etilénicamente insaturados, seleccionados del
 - 30 grupo compuesto por ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico.
7. Los polímeros de ácido acrílico que pueden obtenerse de las soluciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 mediante
 - 35 polimerización de ácido acrílico en operación de alimentación, con peroxodisulfato como iniciador, en presencia de hipofosfito como regulador, en agua como disolvente, en el cual se carga inicialmente agua y, dado el caso, uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados y se adiciona continuamente ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, opcionalmente uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados, una solución acuosa de peroxodisulfato y una solución acuosa de hipofosfito, y después de terminar la alimentación de ácido acrílico se
 - 40 adiciona una base a la solución acuosa, y el contenido de comonómero no excede 30% en peso con base en el contenido total de monómero.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque la polimerización se realiza en una atmósfera inerte.
10. Uso de las soluciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 y de los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la reivindicación 7 como inhibidores de formación de depósitos en sistemas de transporte de
 - 45 agua.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10 para inhibir incrustaciones de sulfato de calcio.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 en plantas de desalinización de agua de mar, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de alimentación de agua a calderas.