

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 039**

51 Int. Cl.:

B01F 17/14 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 20/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2012 PCT/EP2012/051819**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12104401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2012 E 12702261 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2670524**

54 Título: **Acidos poliacrílicos de bajo peso molecular que contienen fósforo y su uso como agentes dispersantes**

30 Prioridad:

04.02.2011 EP 11153364

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

10.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**URTEL, BOLETTE;
WIRSCHEM, RUTH;
HEINTZ, EWALD y
FAUL, DIETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 637 039 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

Acidos poliacrílicos de bajo peso molecular que contienen fósforo y su uso como agentes dispersantes

La invención se refiere a ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular que contienen fósforo, soluciones acuosas que los contienen, procedimientos para su fabricación así como su uso como agentes dispersantes.

- 5 Los agentes dispersantes, en particular ácidos poliacrílicos, encuentran amplia aplicación en procesos técnicos, en los cuales se transporta un sólido en una dispersión que puede ser bombeada. Para garantizar una amplia aplicación industrial, estas dispersiones, también denominadas pastas, tienen que exhibir tanto una buena capacidad para ser bombeadas como también estabilidad al almacenamiento (bajo envejecimiento) con simultáneo elevado contenido de sólidos. Es necesario aumentar este último tanto como sea posible debido a los elevados
10 costos de energía y transporte. Un ejemplo típico es el uso de pastas acuosas de carbonato de calcio en la fabricación de papeles gráficos. Mientras buenas propiedades de fluidez de las pastas aseguran esencialmente la capacidad de procesamiento en la fabricación de papel o en el recubrimiento de papel, la finura del sólido disperso determina las propiedades ópticas del papel fabricado a partir de él, como por ejemplo la opacidad. Para el mismo contenido de sólidos de la pasta, un menor tamaño de partícula da como resultado una mayor opacidad del papel
15 fabricado a partir de él. Al respecto, se influye de manera decisiva en el tamaño de partícula no sólo mediante la introducción de energía mecánica durante la molienda en húmedo del pigmento, sino también por la elección del agente dispersante usado.

- Se sabe que los ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular fabricados por medio de polimerización por radicales, exhiben buenas propiedades de dispersión. Para un buen efecto, el promedio ponderado de peso molecular (M_w) de este polímero debería ser $< 50\ 000$. Frecuentemente son particularmente efectivos ácidos poliacrílicos con $M_w < 10\ 000$. Para fabricar ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular, durante la polimerización de ácido acrílico por radicales se añaden reguladores de peso molecular o portadores de cadena. Estos reguladores tienen que ajustarse al iniciador de polimerización así como al proceso de polimerización. Los iniciadores conocidos son por ejemplo percompuestos orgánicos e inorgánicos, como peroxodisulfatos, peróxidos, hidroperóxidos y perésteres,
20 compuestos azo como 2,2'-azobisisobutironitrilo y sistemas redox con componentes orgánicos e inorgánicos. Como reguladores se usan frecuentemente compuestos inorgánicos de azufre, como hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitos, sulfuros orgánicos, sulfóxidos, sulfonas y compuestos mercapto como mercaptoetanol, ácido mercaptoacético así como compuestos inorgánicos de fósforo, como ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) y sus sales (por ejemplo hipofosfito de sodio).

- 30 El documento EP-A 405 818 manifiesta un procedimiento para la preparación de polímeros a partir de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y opcionalmente otros monómeros, con persulfato de sodio como iniciador, en presencia de hipofosfito como regulador, en el cual durante la polimerización está presente un agente alcalino de neutralización, en una cantidad que es suficiente para neutralizar por lo menos 20% de los grupos ácidos. Los polímeros de bajo peso molecular obtenidos contienen por lo menos 80% del fósforo proveniente del hipofosfito. Por lo menos 70% del fósforo debería encontrarse nuevamente como dialquifosfinato dentro de la cadena de polímero. Los polímeros así preparados son usados entre otros como aditivos para
35 detergentes, agentes dispersantes para pastas de arcilla o inhibidores de deposición en el tratamiento de aguas.

- En los ejemplos de realización, se realiza la polimerización de ácido acrílico en agua en modo de operación de adición, en presencia de hipofosfito como regulador y persulfato de sodio como iniciador, en los que durante la polimerización se añade soda cáustica como otra adición. Se obtiene un ácido poliacrílico acuoso con un M_w de 2700 g/mol, el cual contiene 72% del fósforo presente en el fosfito de sodio como dialquifosfinato, 18% como monoalquifosfinato y 10% en forma de sal inorgánica. En un ejemplo de comparación se renuncia a la adición de soda cáustica y se neutraliza con soda cáustica justo después de terminar la polimerización. Al respecto, se obtiene un ácido poliacrílico acuoso con un promedio ponderado de peso molecular M_w de 4320 g/mol, el cual contiene sólo
45 45% del fósforo presente en el fosfito de sodio como dialquifosfinato, 25% como monoalquifosfinato y 30% en forma de sales inorgánicas.

- El documento EP-A 510 831 manifiesta un procedimiento para la preparación de polímeros de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y opcionalmente otros monómeros que no contienen grupos carboxilo, en presencia de ácido hipofosforoso como agente de transferencia de cadena. Por lo menos 40% del fósforo incorporado en el polímero está presente como monoalquifosfinato y monoalquifosfonato en el extremo de la cadena de polímero. Los copolímeros encuentran uso entre otros como agentes dispersantes, inhibidores de deposición y aditivos para detergentes.
50

- El documento EP-A 618 240 manifiesta un procedimiento para la polimerización de monómeros en agua, en presencia de un iniciador soluble en agua y ácido hipofosforoso o una de sus sales. El procedimiento es ejecutado de modo que al final de la polimerización el contenido de polímero es por lo menos 50 % en peso. Mediante este modo de operación se logra aumentar la cantidad de fósforo incorporado en el polímero, proveniente del hipofosfito.
55

Este está presente en el polímero en forma de dialquilfosfinato, monoalquilfosfinato así como monoalquilfosfonato. No se hace ninguna declaración sobre la distribución de fósforo. Los copolímeros encuentran aplicación entre otros como agente dispersante, inhibidores de deposición y aditivos para detergentes.

5 El documento EP-A 0 792 890 (D4) manifiesta un procedimiento para la preparación de policarboxilatos terminados en fosfonato, mediante polimerización en presencia de fosfórico, de ácidos carboxílicos saturados.

El documento EP-A 1 074 293 manifiesta ácido poliacrílico terminado en fosfonato con un peso molecular M_w de 2000 a 5800 g/mol como agente dispersante, para la fabricación de pastas acuosas de carbonato de calcio, caolín, arcilla, talco y óxidos metálicos, con un contenido de sólidos de por lo menos 60 % en peso.

10 El documento JP-2010-773340 describe la fabricación de dispersiones acuosas de polímeros de ácido acrílico, que contienen grupos fosfinato. La polimerización de ácido acrílico ocurre mediante un procedimiento continuo en presencia de hipofosfito y peroxodisulfato. Mediante el procedimiento se obtienen polímeros de ácido acrílico con un peso molecular M_w de 6442, en el cual la fracción de fósforo unido dentro de la cadena principal es de 77%, referido al contenido total de fósforo. Es objetivo de la invención suministrar ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular con efecto dispersante mejorado.

15 El objetivo se logra mediante soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico con un promedio ponderado de peso molecular de 3500 a 20 000 g/mol y un contenido total de fósforo, de fósforo unido de modo orgánico y dado el caso de modo inorgánico, en los que

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

20 (b) una segunda parte del fósforo está presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena de polímero,

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

caracterizados porque por lo menos 80% del contenido total de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena de polímero, y la relación de fósforo unido en la cadena de polímero a fósforo unido en el extremo de la cadena es por lo menos 4 : 1.

25 En general, está presente máximo 20%, preferiblemente máximo 15% de fósforo en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena de polímero. De modo particular, preferiblemente está presente 5 a 15% y en particular 7 a 13% de fósforo en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena de polímero.

30 Hasta 20% del fósforo presente en la solución acuosa del polímero de ácido acrílico puede estar presente en forma de fósforo inorgánico, en particular en forma de hipofosfito y fosfito. Preferiblemente 2 a 15%, de modo particular preferiblemente 4 a 11% del fósforo total está presente en forma de fósforo unido de manera inorgánica.

La relación de fósforo unido a la cadena de polímero a fósforo unido al extremo de la cadena, es preferiblemente por lo menos 5 : 1 a 10 : 1, en particular 6 : 1 a 9 : 1.

35 En general, el promedio ponderado de peso molecular del polímero de ácido acrílico es de 3500 a 20 000 g/mol, preferiblemente 3500 a 8000 g/mol y de modo particular preferiblemente 3500 a 6500 g/mol. Mediante la cantidad usada de regulador puede ajustarse de manera focalizada el peso molecular dentro de estos intervalos.

La cantidad de polímeros con un peso molecular de < 1000 g/mol es en general ≤ 10 % en peso, preferiblemente ≤ 5 % en peso, referida a la totalidad el polímero.

40 El peso molecular es determinado por medio de GPC en soluciones acuosas de los polímeros amortiguadas a un pH de 7, usando la red de copolímero de hidroxietilmetacrilato como fase estacionaria y poliacrilato de sodio como estándares.

En general, el índice de polidispersidad del polímero de ácido acrílico M_w / M_n es $\leq 2,5$, preferiblemente 1,5 a 2,5, por ejemplo 2.

45 Los valores K, determinados de acuerdo con el método de Fikentscher en una solución al 1 % en peso en agua completamente desmineralizada, son en general de 10 a 50, preferiblemente de 15 a 35 y de modo particular preferiblemente de 20 a 30.

El polímero de ácido acrílico puede contener copolimerizados hasta 30 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta 10 % en peso, de comonómeros etilénicamente insaturados, referido a todos los monómeros etilénicamente insaturados. Son ejemplos de comonómeros etilénicamente

insaturados adecuados ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido vinylsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico así como sus sales. También pueden estar presentes mezclas de estos comonómeros.

En particular se prefieren homopolímeros de ácido acrílico sin fracción de comonómero.

5 Es objetivo de la invención también un procedimiento para la fabricación de soluciones acuosas mediante polimerización de ácido acrílico en modo de operación de adición, con peroxodisulfato como iniciador, en presencia de hipofosfito como regulador, en agua como solvente, en el cual

(i) se colocan previamente agua y dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados,

10 (ii) se agregan continuamente ácido acrílico en la forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados, solución acuosa de peroxodisulfato y solución acuosa de hipofosfito, y

(iii) una vez terminada la adición de ácido acrílico, se añade base a la solución,

en el que el contenido de comonómero no supera 30 % en peso, referido al contenido total de monómero.

15 Los comonómeros pueden estar presentes previamente en la carga de reacción, estar presentes previamente en forma parcial y ser añadidos parcialmente como adición o ser añadidos exclusivamente como adición. Si son añadidos parcialmente o totalmente como adición, entonces son añadidos en general de manera sincrónica con el ácido acrílico.

En general, está presente previamente agua y se calienta a la temperatura de reacción de por lo menos 75°C, preferiblemente 95 a 105°C. En general, a temperaturas por debajo de 75°C ya no se descompone el peroxodisulfato con suficiente velocidad.

20 Además, puede colocarse previamente una solución acuosa de ácido fosforoso, como inhibidor de corrosión.

A continuación se inicia la adición continua de ácido acrílico, dado el caso los otros monómeros, iniciador y regulador. El ácido acrílico es añadido en forma ácida, no neutralizada. En general, todas las adiciones son iniciadas simultáneamente. Tanto el peroxodisulfato como iniciador, como también el hipofosfito como regulador, son usados en forma de sus soluciones acuosas. En general, el peroxodisulfato es usado en la forma de la sal de sodio o de amonio. El hipofosfito puede ser usado en forma de ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) o en forma de sales del ácido hipofosforoso. De modo particular preferiblemente se usa 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 de preferiblemente 35 a 70 % en peso.

30 Preferiblemente el peroxodisulfato es usado en cantidades de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente 0,8 a 5 % en peso, referidas a la cantidad total de monómeros (ácido acrílico y dado el caso comonómeros).

Preferiblemente el hipofosfito es usado en cantidades de 4 a 8 % en peso, preferiblemente 5 a 7 % en peso, referidas a la cantidad total de monómeros.

35 El suministro de las adiciones ocurre preferiblemente de manera lineal, es decir la cantidad adicionada por unidad de tiempo $\Delta m / \Delta t$ (= velocidad de adición) es constante durante la duración total de suministro.

La duración del suministro de iniciador puede ser hasta 50% mayor que la duración del suministro de ácido acrílico. Preferiblemente la duración del suministro de iniciador es aproximadamente 3 a 25% mayor que la duración del suministro de ácido acrílico. La duración del suministro de regulador puede ser 30% más corta que la duración del suministro de ácido acrílico. Preferiblemente la duración del suministro de regulador es aproximadamente 3 a 20% más corta que la duración del suministro de ácido acrílico.

La duración del suministro de monómero o de los suministros de monómeros - por uso de un comonómero - es por ejemplo 3 a 6 h. Por ejemplo, para inicio simultáneo de todas las adiciones, la adición de regulador termina 10 a 20 min antes del final de la adición de monómero, y la adición de iniciador termina 10 a 20 min después del final de la adición de monómero.

45 En general, después del final de la adición de ácido acrílico a la solución acuosa, se agrega una base. Mediante ello se neutraliza por lo menos parcialmente el polímero formado de ácido acrílico. Neutralizar parcialmente significa que sólo una parte de los grupos carboxilo presentes en el polímero de ácido acrílico, están presentes en la forma de sal. En general, se añade tanta base, que el valor de pH a continuación está en el intervalo de 3 a 8,5, preferiblemente 4 a 8,5, en particular 4,0 a 5,5 (parcialmente neutralizado) o 6,5 a 8,5 (completamente

neutralizado). Como base se usa preferiblemente soda cáustica. Además, pueden usarse también amoníaco o aminas, por ejemplo trietanolamina. El grado de neutralización alcanzado al respecto de ácidos poliacrílicos obtenidos está entre 15 y 100 %, preferiblemente entre 30 y 100 %. En general, la neutralización ocurre durante un periodo de tiempo mayor a por ejemplo ½ a 3 horas, para poder disipar bien el calor de neutralización.

- 5 En una variante, la polimerización es realizada bajo atmósfera de gas inerte. Al respecto, se obtienen polímeros de ácido acrílico, cuyo fósforo unido de manera terminal está presente esencialmente de manera completa (en general hasta por lo menos 90%) en forma de grupos fosfinato.

10 En otra variante, una vez terminada la polimerización se ejecuta una etapa de oxidación. Mediante la etapa de oxidación se transforman los grupos fosfinato terminales, en grupos fosfonato terminales. En general, la oxidación ocurre mediante tratamiento del polímero de ácido acrílico con un agente oxidante, preferiblemente con solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

Se obtienen soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico con un contenido de sólidos de en general por lo menos 30 % en peso, preferiblemente por lo menos 35 % en peso, de modo particular preferiblemente 40 a 70 % en peso, en particular 40 a 55 % en peso de polímero.

- 15 Las soluciones acuosas obtenidas de polímero de ácido acrílico pueden ser usadas directamente como agente dispersante.

Los polímeros de ácido acrílico pueden ser transformados también en polvo, mediante procedimientos adecuados de secado, como secado por atomización, secado en rodillos o secado con paletas.

20 La invención se refiere también al uso de soluciones acuosas polímero de ácido acrílico o bien del polímero de ácido acrílico en sí mismo como agente dispersante, para pigmentos y materiales de relleno inorgánicos, como por ejemplo CaCO_3 , caolín, talco, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 y MgO .

25 Las pastas obtenidas de ellos son usadas como pigmentos blancos para papeles gráficos y colores para pintura, como desfloculantes para la fabricación de materiales cerámicos o también como materiales de relleno para termoplásticos. Los polímeros de ácido acrílico pueden ser usados también para otros propósitos, por ejemplo en detergentes, limpiadores para vajillas, limpiadores industriales, para el tratamiento de aguas o como sustancias químicas para campos petroleros. En caso de desearse, antes del uso pueden ser transformados en polvo mediante diferentes procedimientos de secado, por ejemplo secado por atomización, secado en rodillos o secado en paletas.

30 Las dispersiones preferidas particularmente (pastas), para cuya fabricación se usan los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la invención, son dispersiones de carbonato de calcio molido. La molienda es ejecutada de manera continua o discontinua en suspensión acuosa. Por regla general, el contenido de carbonato de calcio en ésta suspensión está en ≥ 50 % en peso, preferiblemente en ≥ 60 % en peso y de modo particular preferiblemente en ≥ 70 % en peso. Comúnmente se usa, referido en cada caso al carbonato de calcio presente en la suspensión, 0,1 a 2 % en peso, preferiblemente 0,3 a 1,5 % en peso, del ácido poliacrílico usado de acuerdo con la invención.

35 Preferiblemente, en estas pastas de carbonato de calcio después de la molienda, 95% de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior a 2 μm y 70% de las partículas un tamaño de partícula inferior a 1 μm . Las pastas obtenidas de carbonato de calcio exhiben propiedades reológicas sobresalientes y después de almacenamiento por varios días también pueden ser bombeadas aun, como es evidente a partir de la evolución de las viscosidades en la tabla 2.

- 40 Mediante los siguientes ejemplos se aclara en más detalle la invención.

Ejemplos

45 Todos los pesos moleculares fueron determinados por medio de GPC. Las condiciones usadas para GPC son como sigue: 2 columnas (Suprema Linear M) y una columna previa (columna previa Suprema), todas de la marca Suprema-Gel (HEMA) de la compañía Polymer Standard Services (Mainz, Alemania), operadas a 35°C con una rata de flujo de 0,8 ml/min. Como eluyente se usó la solución acuosa amortiguada con TRIS a pH 7, a la cual se añadió NaCl 0,15 M y NaN_3 0,01 M. La calibración ocurrió con un estándar de Na-PAA, cuya curva integral de distribución de peso molecular había sido determinado mediante acoplamiento de dispersión de luz láser SEC, según el procedimiento de calibración de M.J.R. Cantow entre otros (J. Polym. Sci., A-1, 5(1967) 1391-1394), sin embargo sin la corrección por concentración allí propuesta. Todas las muestras fueron ajustadas a pH 7 con una soda cáustica al 50 % en peso. Se diluyó una parte de la solución con agua completamente desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 1,5 mg/mL y se agitó por 12 horas. A continuación se filtraron las muestras, y se inyectaron 100 μL mediante una Sartorius Minisart RC 25 (0.2 μm)).

Ejemplo 1

En un reactor cerrado se colocaron previamente 425 g de agua completamente desmineralizada. A continuación se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura interior de 98 °C. A esta temperatura se dosificaron bajo agitación, simultáneamente por separado y de manera paralela 481 g de un ácido acrílico destilado, 69 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso y 82 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso. Las adiciones fueron iniciadas simultáneamente. El ácido acrílico fue dosificado dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,25 horas y el hipofosfito de sodio dentro de un periodo de 3,75 horas. Una vez terminada la adición de ácido acrílico se enjuagó la conducción de ácido acrílico con 30 g de agua completamente desmineralizada y a continuación se añadieron 55 g de una acuosa solución al 50% en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 1 hora a una temperatura interior de 98°C. A continuación se agregaron otros 225 g de agua completamente desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente la solución de polímero. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la solución.

Ejemplo 2

En un reactor se colocaron previamente 363,0 g de agua completamente desmineralizada y a continuación bajo atmósfera de nitrógeno se calentó a una temperatura interior de 95°C. A esta temperatura se dosificaron bajo agitación simultáneamente, en paralelo y por separado 865,6 g de un ácido acrílico destilado, 260,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso y 227,0 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio 40 % en peso. Las adiciones fueron iniciadas simultáneamente. El ácido acrílico fue dosificado dentro de un periodo de 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 5,25 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 5 horas. Una vez terminada la adición de ácido acrílico se enjuagó la conducción con 9,0 g de agua completamente desmineralizada y después de ello se añadieron 336,6 g de una acuosa solución al 50% en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a una temperatura interior que 95 °C. Después de ello se enfrió a temperatura ambiente la solución de polímero. 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 se evaluó visualmente la solución.

Ejemplo 3

En un reactor se colocaron previamente 230,0 g de agua completamente desmineralizada junto con 2,57 g de una solución acuosa de ácido fosforoso al 50 % en peso. A continuación bajo atmósfera de nitrógeno se calentó a una temperatura interior de 102°C. A esta temperatura se dosificaron bajo agitación simultáneamente, por separado y en paralelo 480,8 g de un ácido acrílico destilado, 69,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y 57,0 g de una solución acuosa al 59 % en peso de hipofosfito de sodio. El ácido acrílico fue dosificado dentro de un periodo de 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 5,25 horas y el hipofosfito de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas. Una vez terminada la adición de ácido acrílico se enjuagó la conducción con 30,0 g de agua completamente desmineralizada y se agitó por 2 horas a temperatura interior de 95°C. Después se agregaron 175,0 g de agua completamente desmineralizada y se enfrió a temperatura ambiente la solución de polímero. A continuación se ajustó la solución de polímero a pH de 7 con soda cáustica al 50 % en peso. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la solución.

Ejemplo 4

Se procedió como en el Ejemplo 3, aunque no se colocó brevemente ácido fosforoso. No se neutralizó la solución obtenida de polímero mediante adición de soda cáustica. Se colocaron previamente en un reactor 500 g de la solución de polímero así obtenida y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura interior de 95°C. A esta temperatura se dosificaron 89,0 g de una acuosa solución al 50% en peso de hidróxido de sodio durante 1 hora. 15 minutos después del inicio de adición de soda cáustica, se dosificaron 20,0 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno dentro de un periodo de 30 minutos. Una vez terminada la adición de soda cáustica, se agitó adicionalmente por 2 horas a una temperatura interior de 95°C. Después de ello se enfrió a temperatura ambiente la solución de polímero. Se determinaron el valor de pH, los pesos moleculares M_n y M_w y el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la solución.

Ejemplo 5

Se colocaron previamente en un reactor 365,0 g de agua completamente desmineralizada. A continuación bajo atmósfera de nitrógeno se calentó a una temperatura interior 95°C. A esta temperatura se dosificaron bajo agitación simultáneamente, por separado y en paralelo 764,0 g de un ácido acrílico destilado, 109,6 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso y 52,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 59 % en peso. Las adiciones fueron iniciadas simultáneamente. Se dosificaron ácido acrílico dentro de un periodo de 4 horas, peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,25 horas e hipofosfito de sodio dentro de un periodo de 3,75 horas. Una vez terminada la adición de ácido acrílico se agregaron 527,0 g de una acuosa solución al 50% en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 1 hora a una temperatura interior de 95°C. Después de ello se

añadieron 300 g de agua completamente desmineralizada y al respecto se enfrió a temperatura ambiente la solución de polímero. 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 se evaluó visualmente la solución.

Los datos analíticos del polímero de ácido acrílico fabricado son compilados en la siguiente tabla 1.

5

Tabla 1

Ejemplo	Contenido de sólidos [%] ^a	Valor K^b	pH (tq)	$M_w < 1000$ [%]	M_w^c	PDI ^c	%-P interna ^d	%-P terminal ^d	%-P inorgánico ^d
1	36,4	20,1	4,5	n. b.	3620	1,7	81,4	11,4	7,2
2	50,2	24,9	4,0	5,2	5710	2,3	-	-	-
3	45,2	25,0	7,0	3,2	5560	2,1	78,5	11,2	10,4
4	45,5	24,5	4,2	3,5	4960	1,9	82,1	11,0	6,9
5	46,0	33,2	4,2	1,8	8470	2,3	82,0	12,2	5,7

^a) ISO 3251, (0.25 g, 150°C, 2h)
^b) determinados mediante el método Fikentscher con una solución al 1% en agua completamente desmineralizada
^c) determinados mediante cromatografía de permeación en gel
^d) determinado con $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{31}P RMN

Pruebas de aplicación

Uso del polímero de ácido acrílico como agente dispersante

- 10 Se probó la idoneidad como agente dispersante para la fabricación de pastas, de las soluciones preparadas de ácido poliacrílico. Para ello se ejecutó en cada caso una molienda de carbonato de calcio (Hydrocarb OG de Omya) con equipo de dispersión. Para ello se mezclaron en cada caso 300 g de carbonato de calcio y 600 g de perlas de cerámica y se colocaron en un recipiente de doble pared de 500 ml, que estaba lleno con agua del grifo. A continuación se agregaron 100 g de una solución acuosa al 3 % en peso del ácido poliacrílico que iba a probarse, la cual se había ajustado previamente a un pH de 5, con NaOH. La molienda ocurrió por medio de un agregado de molienda del tipo Dispermat AE-C (productor VMA-Getzmann) con un agitador de paletas cruzadas a 1200 rpm. Una vez el 70% del pigmento exhibía un tamaño de partícula (TGV) inferior a 1 μm , se suspendió la molienda (aproximadamente 70 min, aparato para medición de partículas LS 13320, compañía Beckman Coulter). Después de la molienda se filtró la pasta para separar las partículas de cerámica, sobre un filtro de 780 μm con ayuda de un embudo de porcelana y se ajustó el contenido de sólidos de la pasta a 77%. Se determinó la viscosidad de la pasta de inmediato, después de 1h, después de 24 h, después de 96 h y después de 168 h con ayuda de un viscosímetro Brookfield DV II (con Laguna Nr. 3).
- 15
- 20

En la tabla 2 se compilan los resultados de los ensayos dispersión.

Tabla 2

Ejemplo	Distribución de tamaño de partícula		Viscosidad dinámica [mPas] a 100 rpm					Pasta FG [%]
	< 2 μm	< 1 μm	inmediat o	después de 1 h	después de 24 h	después de 96 h	después de 168 h	
1	99,4	75,4	500	2016	4185	n. b.	n. b.	77,0
2	98,8	72,6	451	1554	2801	4367	5063	77,0
3	98,7	73,7	356	690	2142	3450	3450	77,0
4	99,0	72,5	278	536	1118	2130	2765	77,0
5	98,3	72,6	416	1164	2190	3250	3851	77,0

n.b.: no determinable, >5000 mPas

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa de polímeros de ácido acrílico con un promedio ponderado de peso molecular de 3500 a 20.000 g/mol y con un contenido total de fósforo de fósforo unido de manera orgánica y dado el caso inorgánica, en el que
- (a) una primera parte de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena de polímero,
- 5 (b) una segunda parte de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena de polímero,
- (c) dado el caso una tercera parte de fósforo está presente en forma de sales inorgánicas de fósforo disueltas,
- 10 caracterizada porque por lo menos 80% del contenido total de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato unidos en la cadena de polímero y porque la relación de fósforo unido en la cadena de polímero a fósforo unido al extremo de la cadena es de por lo menos 4 : 1.
2. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque máximo 15% de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos al extremo de la cadena de polímero.
3. Solución acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el promedio ponderado de peso molecular del polímero de ácido acrílico es de 3500 a 8000 g/mol.
- 15 4. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el promedio ponderado de peso molecular del polímero de ácido acrílico es de 3500 a 6500 g/mol.
5. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el índice de polidispersidad M_w / M_n del polímero de ácido acrílico es $< 2,5$.
- 20 6. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los polímeros de ácido acrílico son homopolímeros de ácido acrílico.
7. Solución acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los polímeros de ácido acrílico son copolímeros de ácido acrílico, que contienen copolimerizados hasta 30 % en peso, referido a todos los monómeros etilénicamente insaturados, de comonómeros etilénicamente insaturados elegidos de entre el grupo consistente en ácido metacrílico, ácido (anhídrido) maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.
- 25 8. Los polímeros de ácido acrílico obtenibles a partir de las soluciones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, mediante polimerización de ácido acrílico en modo de operación de adición, con peroxodisulfato como iniciador en presencia de hipofosfito en agua como solvente, en el cual se colocan previamente agua y dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados y se añaden de manera continua ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados, una solución acuosa de peroxodisulfato y una solución acuosa de hipofosfito, en el que el contenido de comonómero no supera 30 % en peso, referido al contenido total de monómero.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque una vez terminada la adición de ácido acrílico a la solución acuosa, se agrega una base.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque la polimerización es ejecutada bajo atmósfera de gas inerte.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque una vez terminada la polimerización, se ejecuta una etapa de oxidación.
13. Uso de las soluciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y el polímero de ácido acrílico de acuerdo con la reivindicación 8, como agente dispersante en dispersiones acuosas de sólidos.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 en dispersiones acuosas de CaCO_3 , caolín, talco, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 o MgO .