

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 948**

51 Int. Cl.:

C08F 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2012 PCT/FI2012/050622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12175799**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2012 E 12738480 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2723778**

54 Título: **Producto polimérico y uso del mismo como agente dispersante**

30 Prioridad:

23.06.2011 FI 20115664

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

05.10.2018

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**CARCELLER, ROSA;
JUPPO, ARI y
AKSELA, REIJO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 684 948 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

Producto polimérico y uso del mismo como agente dispersante

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un producto polimérico para su uso como agente dispersante en, por ejemplo, materiales de relleno o pigmentos, o como agente inhibidor de incrustaciones, y a un método de preparación de una dispersión estable.

Antecedentes de la invención

10 Las partículas de pigmento y otras partículas dispersadas normalmente tienen tendencia a la floculación y/o precipitación. Un agente dispersante evita esta floculación y, como resultado de ello, estabiliza la dispersión. Además, un agente dispersante rebaja la viscosidad de la dispersión. Como consecuencia de ello, la dispersión se puede bombear o procesar de forma más sencilla a concentraciones elevadas de partículas sólidas.

15 En los procesos de fabricación de papel se introducen materiales de relleno o pigmentos en forma de un material de relleno/pigmento dispersado. Los agentes dispersantes útiles son los siguientes: lignosulfonatos tales como lignosulfonato de Na, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído tales como sulfonatos de naftaleno condensados, polímeros aniónicos dispersantes, y copolímeros preparados a partir de monómeros aniónicos o convertidos en aniónicos tras la polimerización, polímeros que contienen unidades repetidas que tienen carga aniónica tal como ácidos carboxílicos y sulfónicos, sus sales y combinaciones de los mismos. También se pueden usar fosfatos, polímeros no iónicos y catiónicos, polisacáridos y tensioactivos.

20 Los agentes dispersantes inorgánicos tienen la desventaja de que no son estables frente a la hidrólisis, y algunos de los agentes dispersantes orgánicos tienen la desventaja de que no son muy eficaces.

Existe una continua demanda de desarrollar agentes dispersantes más eficientes.

25 El documento WO 95/25146 divulga el uso de un polielectrolito aniónico como agente dispersante para material inorgánico, tal como arcilla de caolín o carbonato de calcio. El agente dispersante de polielectrolito aniónico puede ser una sal soluble en agua de poli(ácido acrílico) o poli(ácido metacrílico) que tiene un peso molecular medio expresado en peso menor de 20000.

30 El documento GB 1 593 582 divulga una dispersión acuosa de viscosidad estable para su uso como composición de revestimiento de papel, que incluye un material de relleno o un pigmento, y de un 0,05 a un 5,0% en peso, basado en el peso de material de relleno o pigmento, de un agente de dispersión que comprende un copolímero de anhídrido maleico, tal como un copolímero de propileno y anhídrido maleico o un copolímero de propileno y semi amida de ácido maleico.

Chang et al. presentan en *Macromolecules*, Vol. 26, N°. 18, 1993, páginas 4814-4817, la síntesis y caracterización de un copolímero de anhídrido maleico y N-vinil formamida. Se copolimerizaron MA y NVF por medio de polimerización por radicales libres en tetrahidrofurano y acetato de etilo.

35 El documento US 4 444 667 divulga un floculante para lodos que comprende un polímero preparado por medio de homopolimerización de N-vinilformamida en presencia de un iniciador de radicales libres para proporcionar poli-N-vinilformamida, seguido de hidrólisis o de un 10 a un 90% de los grupos formilo en la poli-N-vinilformamida. Los floculantes tienen el efecto inverso en comparación con los agentes dispersantes que típicamente son des-floculantes.

40 El documento US 4 126 549 divulga un proceso para la prevención de incrustaciones y la inhibición de la corrosión que comprende añadir al agua un terpolímero hidrolizado de anhídrido maleico con acetato de vinilo y acrilato de etilo. El peso molecular del terpolímero se encuentra por debajo de 1000. El documento 4 126 549 también divulga ciertos copolímeros hidrolizados de anhídrido maleico con, por ejemplo, acetato de vinilo, acrilonitrilo o acrilato de etilo. Estos terpolímeros y copolímeros se producen por medio de polimerización en un disolvente usando un iniciador de radicales libres a temperaturas de 110-113°C. En los copolímeros, la relación molar de anhídrido maleico con respecto al comonómero es de al menos 3:1.

45 El documento CA 980209 divulga un método para preparar una dispersión estable de sólidos que comprende materiales de relleno o pigmentos en un medio acuoso que comprende introducir un producto polimérico como agente dispersante en el medio, siendo dicho producto polimérico un copolímero hidrolizado de anhídrido maleico y acetato de vinilo en una relación molar de 1:1.

50 El documento US 4643800 divulga un método para preparar una dispersión estable de sólidos que comprende materiales de relleno o pigmentos en un medio acuoso que comprende introducir un copolímero hidrolizado de anhídrido maleico y acetato de vinilo en una relación molar de 70:30 a 30:70.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, sorprendentemente, se encontró que determinados copolímeros hidrolizados de N-vinilformamida y acetato de vinilo con anhídrido maleico funcionaron de forma excelente como agentes de dispersión para materiales de relleno y pigmentos y como agentes de inhibición de incrustaciones, especialmente cuando la relación molar de N-vinilformamida con respecto a anhídrido maleico o la relación molar de acetato de vinilo con respecto a anhídrido maleico está dentro de determinado intervalo, preferentemente 1:1 o cerca de 1:1.

La presente invención proporciona un producto polimérico obtenido por medio de polimerización de N-vinilformamida y acetato de vinilo y anhídrido maleico para proporcionar un copolímero de N-vinilformamida, acetato de vinilo y anhídrido maleico seguido de hidrólisis de los grupos formilo de N-vinilformamida para proporcionar grupos amino o grupos acetilo de acetato de vinilo para proporcionar grupos hidroxilo e hidrólisis del anhídrido de ácido hasta grupos de ácido carboxílico para proporcionar un copolímero soluble en agua que comprende vinil amina o alcohol vinílico y unidades de maleato. Los grupos formilo de N-vinilformamida o los grupos acetilo de acetato de vinilo se pueden hidrolizar de forma parcial o completa.

Una ventaja de dichos copolímeros es que cuando se usa anhídrido maleico y el otro comonómero en cantidades esencialmente equimolares, los copolímeros son alternos tal como A-B-A-B-A-B, es decir, no son aleatorios. Debido a que el anhídrido maleico no es soluble en agua, los copolímeros se pueden preparar en condiciones de ausencia de agua, y tras ajustar el pH se disuelven en agua. La temperatura de la síntesis afecta a la formación de la estructura alterna. Cuando se usan temperaturas elevadas, tales como por encima de 90°C, la estructura monomérica es aleatoria, pero cuando se usan temperaturas bajas, se obtiene el orden alterno (véase Seymour et al., J. Macromol. Sci-Chem., A13(2), pp. 173-181 (1979); Chitanu et al., Revue Roumaine de Chimie, 2006, 51(9), 923-929).

Además, el grado de hidrólisis se puede controlar proporcionando polímeros más hidrófilos o más hidrófobos. La masa molar también se puede ajustar, por ejemplo de aproximadamente 1500 a 50 000.

Dichos copolímeros tienen un potencial como dispersantes e inhibidores de incrustaciones.

Descripción detallada de la invención

De este modo, en un aspecto de la invención, se proporciona un producto polimérico obtenido por medio de polimerización de N-vinilformamida, acetato de vinilo y anhídrido maleico, para proporcionar un copolímero que comprende N-vinilformamida, acetato de vinilo y anhídrido maleico, seguido de hidrólisis de los grupos de formamida que se originan a partir de vinilformamida hasta grupos amino, grupos acetato que se originan a partir de acetato de vinilo hasta grupos hidroxilo y anhídrido de ácido hasta grupos de ácido dicarboxílico para proporcionar un copolímero soluble en agua que comprende grupos amina, hidroxilo y carboxilo, en el que la relación molar de N-vinilformamida y monómero de acetato de vinilo con respecto a monómero de anhídrido maleico es de 70:30 a 30:70.

El copolímero resultante puede ser anfífilo, lo que significa que tiene grupos tanto hidrófobos como hidrófilos.

En una realización preferida de la invención, se proporciona un producto polimérico obtenido por medio de polimerización de acetato de vinilo y anhídrido maleico para proporcionar un copolímero de acetato de vinilo y anhídrido maleico, seguido de hidrólisis de los grupos de acetato hasta grupos hidroxilo y anhídrido de ácido hasta grupos de ácido dicarboxílico para proporcionar un copolímero soluble en agua que contiene grupos hidroxilo y carboxilo.

En otra realización preferida de la invención, se proporciona un producto polimérico obtenido por medio de polimerización de N-vinilformamida y anhídrido maleico para proporcionar un copolímero de N-vinilformamida y anhídrido maleico seguido de hidrólisis de grupos formamida hasta grupos amino y anhídrido de ácido hasta grupos de ácido dicarboxílico para proporcionar un copolímero soluble en agua que contiene grupos amina y carboxilo.

La polimerización se puede llevar a cabo como polimerización (en masa) en bloque o polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en dispersión o polimerización en emulsión. Normalmente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 100°C bajo atmósfera de gas inerte.

Como disolvente en la polimerización en disolución, se prefieren normalmente alcoholes, tales como metanol, etanol y alcohol isopropílico. También se pueden usar éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano, o cetonas, tales como acetona o etil metil cetona. Otro grupo de disolventes útiles incluye hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xilenos, isopropilbenceno, diisopropilbenceno, etilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, butilbenceno o mezclas de los mismos. Otros disolventes útiles incluyen acetato de etilo. En una realización, la polimerización en disolución se lleva a cabo en condiciones no acuosas.

En la polimerización en emulsión, se puede formar un tipo de emulsión de agua en aceite.

Las reacciones de polimerización descritas en la presente memoria se inician por cualquier medio que tenga como

5 resultado la generación de un radical libre apropiado. En la técnica de polimerización por radicales libres, la fuente de radicales libres puede ser cualquier método de generación de radicales libres tal como un método inducido térmicamente, método de iniciación redox, método de iniciación fotoquímico o radiación de alta energía tal como haz de electrones, radiación por rayos X o gamma. El método preferido de generación de radicales libres es un método inducido por vía térmica.

10 En la polimerización por radicales libres, los iniciadores térmicos típicos son compuestos azo, peróxidos o peroxiésteres. Los iniciadores de polimerización no están limitados a ninguna especie particular pero pueden ser cualquiera de los iniciadores convencionales, incluyendo iniciadores redox, iniciadores azo y peróxidos. Entre ellos, se prefieren los iniciadores azo y, como ejemplos específicos de los mismos, se pueden mencionar, entre otros, compuestos de azonitrilo tales como 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), azobismetilvalero-nitrilo y azobisdimetilmetoxivaleronitrilo; compuestos de azo amidina tales como 2,2'-azobis(metilpropionamidin)dihidrocloruro (V-50), VA-041, VA-044 y VA-061 (V-50, VA-041, VA-044 y VA-061 son productos de Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.); compuestos de azoamida tales como VA-080, VA-086 y VA-088 (productos de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.); compuestos de azoalquilo tales como azodi-terc-octano y azoditerc-butano; cianopropilazo-formamida, 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), dimetilazobismetil propionato de 4,4'-azobis(ácido cianopentanoico), azobishidroximetilpropionitrilo y similares. Los iniciadores preferidos son 2,2'-azobis(metilpropionamidin)dihidrocloruro (V-50) y 4,4'-azobis(ácido cianopentanoico) o 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico).

Estos iniciadores de radicales libres se pueden usar solos o como mezclas de dos o más de estos iniciadores.

20 La relación molar del iniciador de polimerización por radicales con respecto a los monómeros es preferentemente de 0,0001 a 0,1, más preferentemente de 0,0005 a 0,05, aún más preferentemente de 0,0005 a 0,01.

25 La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena que controla la masa molar del polímero. Los agentes de transferencia de cadena apropiados incluyen mercaptanos, tales como ácidos mercapto carboxílicos, por ejemplo, ácido 3-mercaptopropiónico, y alquil mercaptanos, por ejemplo, butil mercaptano o dodecil mercaptano.

Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo en forma de polimerización en disolución en un disolvente orgánico, tal como se ha mencionado anteriormente, o en forma de polimerización (en masa) en bloque sin ningún disolvente. En el último caso, los monómeros se funden.

30 Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura como máximo de 100°C, más preferentemente a una temperatura de 50 a 100°C, incluso más preferentemente de 60 a 95°C y lo más preferentemente de 65 a 90°C.

La relación molar de N-vinilformamida o el monómero de acetato de vinilo con respecto al monómero de anhídrido maleico es de 70:30 a 30:70, preferentemente de 60:40 a 40:60, más preferentemente de 55:45 a 45:55.

35 En una realización, la relación molar es sustancialmente de 1:1. En tal caso, se puede obtener una composición de monómero alternante. Parece que la estructura alternante tiene ciertas propiedades ventajosas. Sin quedar ligado a teoría alguna, esto puede ser debido a la estructura 3D específica del polímero formado.

40 Preferentemente, al menos 5%, más preferentemente al menos 10%, incluso más preferentemente al menos 20% y aún más preferentemente al menos 50% de los grupos formilo y/o grupos acetilo están hidrolizados. Incluso al menos 70% de los grupos formilo y/o grupos acetilo pueden estar hidrolizados. En una realización, de un 5 a un 50%, preferentemente de un 10 a un 50% de los grupos formilo y/o grupos acetilo se hidrolizan. General o esencialmente todos los grupos de anhídrido de ácido están hidrolizados.

45 La hidrólisis se puede llevar a cabo en presencia de un ácido o una base. Ácidos apropiados son ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. El pH durante la hidrólisis ácida está preferentemente entre 0 y 5. También se pueden usar ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido sulfónico. Las bases apropiadas son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, aminas e hidróxido de calcio. El pH durante la hidrólisis alcalina es preferentemente de 9 a 14. Como resultado de la hidrólisis alcalina, el copolímero se obtiene en forma de sal de sodio, potasio, amonio, amina o calcio. La hidrólisis se puede llevar a cabo a una temperatura de 20 a 100°C, preferentemente de 70 a 90°C. La hidrólisis se puede llevar a cabo en agua o en un medio acuoso, tal como una mezcla de agua y un alcohol, tal como metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol o isobutanol.

50 El peso molecular medio del polímero hidrolizado es preferentemente de al menos 1500, más preferentemente entre 1500 y 50000, incluso más preferentemente entre 2000 y 50000.

55 El copolímero de N-vinilformamida/anhídrido maleico (VFA-MA) se puede preparar en condiciones de ausencia de agua por medio de polimerización de N-vinilformamida y anhídrido maleico. A continuación, se trata el copolímero con una base para hidrolizar la funcionalidad de formamida hasta un grupo amino. Al mismo tiempo, el enlace de anhídrido se hidroliza hasta una unidad de ácido dicarboxílico. De este modo, se forma un polímero de amina

vinílica-ácido maleico. En condiciones básicas, se forma una sal de ácido carboxílico. El polímero resultante es soluble en agua y puede ser anfífilo (tiene grupos tanto hidrófilos como hidrófobos).

5 Por consiguiente, el copolímero de acetato de vinilo/anhídrido maleico (VAc-MA) puede prepararse en condiciones de ausencia de agua por medio de polimerización de acetato de vinilo y anhídrido maleico. El copolímero se trata posteriormente con una base para hidrolizar la funcionalidad de acetato hasta un grupo hidroxilo. Al mismo tiempo, el enlace de anhídrido se hidroliza hasta una unidad de ácido dicarboxílico. De este modo, se forma un polímero de alcohol vinílico-ácido maleico. En condiciones básicas, se forma una sal de ácido carboxílico. El polímero resultante es soluble en agua y puede ser anfífilo (tiene grupos tanto hidrófilos como hidrófobos).

10 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso del producto polimérico descrito anteriormente de la invención como un agente dispersante para partículas sólidas, tales como materiales de relleno o pigmentos.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del producto polimérico anteriormente descrito de la invención como agente de inhibición de incrustaciones. Los agentes de inhibición de incrustaciones o anti-incrustantes generalmente hacen referencia a agentes usados para la prevención o la formación de carbonato de calcio o depósitos de otros compuestos de calcio.

15 En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar una dispersión estable de sólidos en un medio acuoso que comprende introducir el producto polimérico anteriormente descrito de la presente invención como agente dispersante en el medio.

El agente dispersante se introduce preferentemente en una cantidad de un 0,01 a un 5,0%, más preferentemente de un 0,05 a un 3,0%, basado en el peso de los sólidos dispersados.

20 Las partículas sólidas a dispersar pueden ser materiales de relleno o pigmentos a usar, por ejemplo, en la fabricación de papel o en pinturas. Las partículas sólidas incluyen carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio precipitado, yeso, dióxido de titanio, talco, caolín, bentonita y otros tipos de arcilla, silicato y sílice. La concentración de sólidos puede estar entre un 1 y un 90%, preferentemente al menos un 30% y más preferentemente entre un 30 y un 80% en peso, basado en el peso total de la dispersión.

25 Lo anterior se puede comprender mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

30 En ambas versiones sometidas a ensayo, los polímeros hidrolizados obtenidos por medio de polimerización de anhídrido maleico y N-vinilformamida o anhídrido maleico y acetato de vinilo, tuvieron un rendimiento excelente desde el punto de vista de carbonato de calcio triturado (GCC). Los polímeros hidrolizados también mostraron un buen rendimiento como inhibidor de incrustaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1

Polimerización de N-vinilformamida y anhídrido maleico

35 Se colocaron 12,05 g de anhídrido maleico, 1,28 g de ácido 3-mercaptopropiónico y 133,7 g de tetrahidrofurano THF en un matraz de 250 ml equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno y condensador. Se purgó la mezcla con N₂ durante 30 minutos y a continuación se calentó a 65°C. Se añadieron 0,755 g de iniciador (azoisobutironitrilo, AIBN) al matraz y 13,06 g de N-vinilformamida (se alimentó al matraz durante 10 horas). Una vez completada la alimentación, se permitió que continuara la reacción durante una hora adicional. El copolímero precipitó en el medio. Se filtró y se secó en el horno a 60°C durante la noche.

40 Se obtuvieron 18,1 g de producto seco de color beige. Este producto sólido fue fácilmente soluble en agua.

45 Por medio de GPC (patrones de poli(ácido acrílico)), la masa molar del copolímero fue 5300 Dalton y la polidispersidad fue de 1,1. Se colocaron 2,20 g del polímero obtenido en un matraz y se añadieron 10,56 g de disolución de NaOH 2N. El pH de la disolución fue de 7,1. Por medio de espectroscopia de RMN, la relación molar de los monómeros en el polímero fue de 1:1 en % en moles. A este pH, aproximadamente 21% de los grupos N-vinilformamida se hidrolizaron hasta grupos de N-vinilamina.

Ejemplo 2

Polimerización de acetato de vinilo y anhídrido maleico

50 Se añadieron 13,30 g de anhídrido maleico y 175,07 g de tolueno a un matraz de 250 ml de cuatro bocas, equipado con válvula de entrada de control de nitrógeno, condensador, controlador de temperatura y agitador mecánico. Se lavó el matraz con gas de N₂, y posteriormente se calentó gradualmente la mezcla. Cuando la mezcla de reacción alcanza 90°C, se añadieron 1,3 g de peróxido de benzoilo (BPO como disolución al 75%) al matraz y se bombearon 5,85 g de acetato de vinilo (VAc) a la mezcla de reacción durante 1 hora. La reacción continuó durante 8 horas más

a 90°C, con N₂ y agitación. El copolímero precipitó en el medio. Se filtró y se secó en el horno a 60°C durante 2-3 días.

Se obtuvieron 15,5 g de polvo seco blanco. Este producto no fue soluble en agua, ya que se requiere pH neutro o básico para la solubilidad en agua.

- 5 Por medio de GPC (patrones de poli(ácido acrílico)), la masa molar del copolímero fue 3400 Dalton y la polidispersidad fue 1,4.

Se colocaron 2,2 g del polímero obtenido en un matraz y se añadieron 10,49 g de disolución NaOH 2 N. El pH de la disolución fue de 7,1. Por medio de espectroscopia de RMN, la relación molar de los monómeros en el polímero fue de aproximadamente 1:1 en % en moles. A este pH, aproximadamente 7% de los grupos de acetato de vinilo se hidrolizaron hasta grupos de alcohol vinílico.

10

Ejemplo 3

Polimerización de N-vinilformamida y anhídrido maleico

Se colocaron 28,21 g de anhídrido maleico y 350,6 g de tetrahidrofurano THF en un matraz de 250 ml equipado con un agitador magnético, entrada de nitrógeno y condensador. La mezcla se purgó con N₂ durante 30 minutos, y a continuación se calentó a 65°C. Se añadieron 0,201 g de iniciador (V-501 de Wako; 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) al matraz y se alimentaron 41,79 g de N-vinilformamida al matraz durante 10 horas. Una vez completada la alimentación, se permitió que la reacción continuara durante una hora adicional. El copolímero precipita en el medio. Se filtra y se seca en el horno a 60°C durante la noche.

15

Se obtienen 40,02 g de producto seco de color beige.

- 20 Por medio de GPC (patrones de poli(ácido acrílico)), la masa molar del copolímero fue de 45 500 Dalton.

Se colocaron 9,04 g del polímero obtenido en un matraz y se añadieron 3,76 g de una disolución de NaOH al 50% en peso. La mezcla se calentó a 90°C y se mantuvo en esta temperatura durante 8 horas.

Ejemplo 4

Polimerización de acetato de vinilo y anhídrido maleico

Se añadieron 42,1 g de anhídrido maleico y 555 g de tolueno a un matraz de 1000 ml de cuatro bocas equipado con válvula de entrada de control de nitrógeno, condensador, controlador de temperatura y agitador mecánico. El matraz se lavó con gas de N₂, y a continuación se calentó gradualmente la mezcla. Cuando la mezcla de reacción alcanzó 90°C, se añadieron 3,17 g de peróxido de benzoilo (BPO como disolución al 75%) al matraz y se bombearon 37,1 g de acetato de vinilo (VAc) a la mezcla de reacción durante 1 hora. La reacción continuó durante 8 horas más a 90°C, con N₂ y agitación. El copolímero precipitó en el medio. Se filtró y se secó en el horno a 60°C durante 2-3 días.

25

30

Se obtuvieron 64,3 g de sólido blanco seco. Este producto no fue soluble en agua, ya que se requiere pH neutro o básico para la solubilidad en agua.

Por medio de GPC (patrones de poli(ácido acrílico)), la masa molar del copolímero fue 7450 Dalton y la polidispersidad fue 1,2.

- 35 Se colocaron 0,4 g de polímero obtenido en un matraz y se añadieron 2,7 g de agua y 0,73 g de una disolución de NaOH al 50% en peso, y se agitó la mezcla hasta la formación de la disolución. El pH de la disolución fue 9. A este valor de pH, aproximadamente 100% de los grupos de acetato de vinilo se hidrolizaron hasta grupos de alcohol vinílico.

Ejemplo 5

40 Se sometieron a ensayo un número de agentes dispersantes comerciales y el agente dispersante que contenía polímeros hidrolizados obtenido por medio de polimerización de anhídrido maleico y n-vinilformamida de la presente invención, preparado en el Ejemplo 3 anterior, como agentes dispersantes para suspensiones de anatasa (dióxido de titanio). Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 1.

Se dosificó polvo-TiO₂ seco (Hombitan Anatase LV) en un recipiente que contenía dispersante y agua y se mezcló durante 15 minutos a 3000 rpm en Diafmixer. Los agentes dispersantes sometidos a ensayo fueron Coatex PE 851, Coatex TH33-40S, Fennodispo C33, Fennodispo A 41, Bevaloid 211, Bevaloid 6770, NVF-MA del Ejemplo 3, y Colloid-2640. Todos los dispersantes tuvieron una dosis de 0,66 partes por cada 100 partes del pigmento seco (pph) y el NVF-MA del Ejemplo 3 también se sometió a ensayo con la dosis de 0,43 pph.

45

Para Coatex TH33-40S, Fennodispo C33, Fennodispo A 41, Bevaloid 211, Bevaloid 6770 y Colloid-2640 no se formó dispersión alguna. Para NVF-MA del Ejemplo 3 con la dosis de 0,66, la viscosidad fue demasiado elevada para

50

poder medirla. Probablemente, el motivo para ello fue que el peso molecular del polímero fue relativamente elevado, aproximadamente 45 500 Dalton, y de este modo se debería usar una dosis menor de 0,66 pph.

Tabla 1

Hombitan ANATASE LV		Coatex PE 851 (0,66 pph)	NVF-MA del Ejemplo 3 (0,43 pph)
TiO₂		100	100
Brookfield 100 rpm	mPas	618	588
Brookfield 50 rpm	mPas	1042	964
Hercules FF a 4400 rpm	mPas	185	85
Densidad	kg/l	2,1	2,1
Contenido de sólidos	%	72,3	68,12
pH		6,51	7,25
°C		22,5	24,4

- 5 Se comparó Colloid-220 con polímeros hidrolizados obtenidos por medio de polimerización de anhídrido maleico y n-vinilformamida o anhídrido maleico y acetato de vinilo de la invención. Se dosificó polvo-GCC (HC-90) en un recipiente que contenía dispersante y agua y se mezcló durante 30 minutos a 20 Hz en un mezclador Diaf. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 2. Una viscosidad de menos de 600 mPas es un buen resultado.

Tabla 2

		1	2	3
Polvo seco, HC-90		100	100	100
Colloid-220		0,6	-	-
NVF-MA del Ejemplo 1		-	0,6	-
VAc-MA del Ejemplo 2		-	-	0,6
°C		25	25	25
Brookfield 100 rpm	mPas	390	149	446
Brookfield 50 rpm	mPas	478	136	630
Hercules FF a 4400 rpm	mPas	715	142	1155
Densidad	kg/l	1,88	1,87	1,88
Contenido de sólidos	%	76,4	76,6	76,4
pH		10,0	9,0	8,7

Ejemplo 6

- 10 Se sometieron a ensayo un inhibidor de incrustaciones comercial y un inhibidor de incrustaciones que contenía un polímero hidrolizado obtenido por medio de polimerización de anhídrido maleico y vinilacetato de la presente invención preparado en el Ejemplo 4 anterior, como inhibidores de incrustaciones. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 3.
- 15 Se colocaron aproximadamente 10-30 ml de agua purificada (milliQ, Millipore) en una botella de vidrio de 100 ml. Se añadió a la botella una disolución de inhibidor de incrustaciones que tenía un pH de 8,5 y se diluyó hasta 100 ppm, para obtener concentraciones finales de inhibidor de incrustaciones de 2, 5, 10 y 20 ppm en el final de la preparación de muestra. Se añadieron 10 ml de salmuera de carbonato (13,44 g de NaHCO₃ en 1 litro de agua milliQ), 5 ml de disolución tampón (disolución al 10% de NH₄Cl en agua milliQ, ajustada a pH 9,0 con disolución de NH₄OH al 25%) y 10 ml de disolución de calcio (23,52 g de CaCl₂ x 2H₂O en 1 litro de agua milliQ). Posteriormente, se añadió agua milliQ para obtener 100 g y se tapó la botella y se agitó. Las botellas se mantuvieron a 50°C durante 20 horas. Se preparó el blanco sin inhibidor de incrustaciones y se preparó la muestra-Ca por medio de mezcla de 10 ml de disolución de calcio con agua para obtener 100 g. Se mantuvo la muestra de Ca a temperatura ambiente. Por
- 20

ES 2 684 948 T3

ejemplo, cuando se prepara la muestra de 2 ppm, se añaden 30 ml de agua al comienzo y se añaden 4 ml de la disolución de inhibidor.

5 Se dejan enfriar las muestras aproximadamente 1,5 horas. Se extrae aproximadamente 1,5 ml de sobrenadante y se filtra a través de un filtro de 0,45 μm . Se añaden 1,0 ml de muestra y 2,5 ml de HCl al 37% a un matraz volumétrico de 50 ml y se llena hasta la marca con agua milliQ. Se analiza el contenido de Ca por medio de Espectroscopia de Plasma Acoplado (ICP).

Se comparó la eficiencia del inhibidor de incrustaciones de acuerdo con la invención con el inhibidor de incrustaciones comercial Belclene 200 (anhídrido polimaleico hidrolizado, Mw 400-800). Los resultados del efecto inhibidor (%) se pueden apreciar en la Tabla 3.

10

Tabla 3

Dosificación (ppm)	Ejemplo 4	Belclene 200
2	62,6	51,7
5	77,7	68,4
10	103,3	77,8
20	107,1	91,5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de preparación de una dispersión estable de sólidos que comprende materiales de relleno o pigmentos en un medio acuoso que comprende introducir un producto polimérico como agente dispersante en el medio, obteniéndose dicho producto polimérico por medio de polimerización de
- 5 N-vinilformamida y acetato de vinilo, y anhídrido maleico
- para proporcionar un copolímero que comprende N-vinilformamida, acetato de vinilo y anhídrido maleico seguido de hidrólisis de los grupos formamida que se originan a partir de N-vinilformamida hasta grupos amino, originándose los grupos acetato a partir de acetato de vinilo hasta grupos hidroxilo y anhídrido de ácido hasta grupos de ácido dicarboxílico, para proporcionar un copolímero soluble en agua que comprende grupos amina, hidroxilo y carboxilo, en el que la relación molar de N-vinilformamida y monómero de acetato de vinilo con respecto a monómero de anhídrido maleico es de 70:30 a 30:70.
- 10
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos 5%, preferentemente al menos 10%, más preferentemente al menos 20%, y lo más preferentemente al menos 50% de los grupos formamida y los grupos acetato están hidrolizados.
- 15
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la hidrólisis se lleva a cabo en presencia de un ácido o una base.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la polimerización se lleva a cabo como polimerización en disolución en un disolvente orgánico, tal como un alcohol, por ejemplo, metanol, etanol o alcohol isopropílico, un éter cíclico, por ejemplo tetrahidrofurano o 1,4-dioxano, una cetona, tal como acetona o etil metil cetona, acetato de etilo o un hidrocarburo aromático, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, isopropilbenceno, diisopropilbenceno, etilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno o butilbenceno.
- 20
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la polimerización se lleva a cabo sin ningún disolvente.
- 25
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de como máximo 100°C, más preferentemente a una temperatura de 50 a 100°C, incluso más preferentemente de 60 a 95°C y lo más preferentemente de 65 a 90°C.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar de N-vinilformamida y/o monómero de acetato de vinilo con respecto a monómero de anhídrido maleico es de 60:40 a 40:60, preferentemente de 55:45 a 45:55, más preferentemente de aproximadamente 1:1.
- 30
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los sólidos comprenden carbonato de calcio triturado.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el agente dispersante se introduce en una cantidad de un 0,01 a un 5,0%, preferentemente de un 0,05 a un 3,0%, basado en el peso de los sólidos dispersados.
- 35