

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 326**

51 Int. Cl.:

C08F 2/10 (2006.01)
C02F 5/10 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 120/06 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2017** **PCT/EP2017/052191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.08.2017** **WO17134128**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2017** **E 17702123 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** **EP 3411416**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros de ácido acrílico**

30 Prioridad:

04.02.2016 EP 16154168

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BARTH, JOHANNES;
FONSECA, GLEDISON;
FAUL, DIETER;
ERNST, MARTIN;
DETERING, JÜRGEN;
LEIFELD, FERDINAND y
TUERKOGU, GAZI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 811 326 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

Procedimiento para la preparación de polímeros de ácido acrílico

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico.

- 5 Los agentes dispersantes, en particular ácidos poliacrílicos, encuentran una amplia aplicación en procesos técnicos, en los cuales un sólido es transformado en una dispersión que puede ser bombeada. Para garantizar una amplia aplicación industrial, estas dispersiones, también denominadas pastas líquidas, tienen que exhibir tanto una buena capacidad para ser bombeadas como también estabilidad al almacenamiento (bajo deterioro de la capacidad para ser bombeadas), con simultáneo contenido elevado de sólidos. Es necesario aumentar estos últimos tanto como sea posible, por razones de costes de energía y transporte. Un ejemplo típico es el uso de pastas líquidas acuosas de carbonato de calcio para la fabricación de papeles gráficos. Mientras buenas propiedades de fluidez de las pastas líquidas aseguran esencialmente la facilidad de procesamiento en la fabricación de papel o el recubrimiento de papel, la finura de los sólidos dispersos condiciona las propiedades ópticas, como por ejemplo la opacidad, del papel fabricado a partir de ellas. Un bajo tamaño de partícula para el mismo contenido de sólidos de la pasta líquida, da como resultado una opacidad más elevada del papel fabricado a partir de ellas. El tamaño de partícula recibe influencia decisiva al respecto no sólo de la incorporación de energía mecánica durante la molienda en húmedo del pigmento, sino también de la elección del agente dispersante usado.

- Se sabe que los ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular preparados mediante polimerización por radicales exhiben buenas propiedades de dispersión. Para una buena acción, el peso molecular (M_w) de estos polímeros debería ser $< 50\,000$. Frecuentemente son particularmente efectivos los ácidos poliacrílicos con $M_w < 10\,000$. Para preparar ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular, durante la polimerización del ácido acrílico por radicales se añaden reguladores de peso molecular o agentes de transferencia de cadena. Estos reguladores tienen que ser ajustados 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, compuestos azo como 2,2'-azobisisobutironitrilo y sistemas redox con componentes orgánicos e inorgánicos.

- El documento EP-A 405 818 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica y opcionalmente otros monómeros, con persulfato de sodio como iniciador en presencia de hipofosfito como regulador, en el cual se añade un agente neutralizante alcalino durante la polimerización, 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 % de fósforo proveniente del hipofosfito. Por lo menos 70 % del fósforo debería encontrarse como dialquilsulfonato dentro de la cadena de polímero. Los polímeros así preparados son usados entre otros como aditivos para detergentes, agentes dispersantes para pastas líquidas de arcilla o agentes que impiden la formación de película, para el tratamiento de aguas.

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

- El documento EP-A 510 831 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica, ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica 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 monoalquilsulfonato y monoalquilsulfonato, en el extremo de la cadena de polímero. Los copolímeros encuentran uso, entre otros, como agentes dispersantes, inhibidores de formación de película y aditivos para detergentes.

- El documento EP-A 618 240 divulga 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 de por lo menos 50 % en peso. Mediante esta forma de operar se logra elevar la cantidad de fósforo incorporado en el polímero, proveniente del hipofosfito. El fósforo está presente en el polímero en forma de dialquilsulfonato, monoalquilsulfonato así como monoalquilsulfonato. No se hace ninguna declaración sobre la distribución del fósforo. Los copolímeros encuentran uso, entre otros, como agentes dispersantes, inhibidores de formación de película y aditivos para detergentes.

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

El documento WO 2012/104401 describe un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico, mediante polimerización de ácido acrílico, en modo de operación de alimentación con peroxodisulfato como iniciador, en presencia de hipofosfito en agua como solvente, en las cuales están presentes previamente el agua y dado el caso uno o varios comonómeros con insaturación etilénica y se añaden continuamente ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonómeros con insaturación etilénica, una solución acuosa de peroxodisulfato y una solución acuosa de hipofosfito, en la cual el contenido de comonómero no supera 30 % en peso, referido al contenido total de monómero. Los polímeros de ácido acrílico obtenidos al respecto se caracterizan porque por lo menos 76 % del contenido total de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato unidos a la cadena de polímero.

El documento WO 2012/104304 describe un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico, por polimerización de ácido acrílico en modo de operación de alimentación, con un iniciador por radicales en presencia de hipofosfito en agua como solvente, en el cual

(i) se colocan previamente agua y dado el caso uno o varios comonómeros con insaturación etilénica,

(ii) se añaden de modo continuo ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonómeros con insaturación etilénica, solución acuosa de iniciador por radicales y solución acuosa de hipofosfito,

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

en el cual el contenido de comonómero no supera 30 % en peso, referido al contenido total de monómero, caracterizado porque

la solución acuosa de hipofosfito es añadida durante un tiempo de adición total de tres intervalos Δt_I , Δt_{II} y Δt_{III} consecutivos de adición, en el que el promedio de velocidad de adición en el segundo intervalo Δt_{II} de adición es mayor que el promedio de velocidades de adición en los primero y tercero intervalos Δt_I , Δt_{III} de adición. De acuerdo con los ejemplos 4 y 6 a 8 del documento WO 2012/104304, el promedio en el tiempo del momento de dosificación de la solución de hipofosfito es 0,476 veces el tiempo total de adición del ácido acrílico, de acuerdo con el ejemplo 5 esta relación es de 0,5, de acuerdo con el ejemplo 9 es de 0,594. De acuerdo con los ejemplos 1 a 8 y 10 la relación del promedio de momento de dosificación del regulador de hipofosfito al tiempo total de dosificación del regulador, es de 0,5.

El documento US 5,216,099 describe polímeros de ácido acrílico con fósforo unido internamente. Los polímeros de ácido acrílico son preparados en un procedimiento de adición, en el cual el ácido acrílico es neutralizado in situ. En los ejemplos se alcanzan contenidos de fósforo unido internamente, de hasta 75%, referidos al contenido total de fósforo.

Las soluciones acuosas obtenidas de acuerdo con los documentos WO 2012/104401 y WO 2012/104304 y los polímeros de ácido acrílico son usados como agentes dispersantes en dispersiones acuosas de sólidos de CaCO_3 , caolín, talco, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 o MgO .

Los homo- y copolímeros de bajo peso molecular a base de ácido acrílico encuentran múltiple aplicación como solución acuosa o en forma sólida, no sólo como efectivos agentes dispersantes, sino también como agentes para impedir la formación de película en sistemas de conducción de agua, como por ejemplo en circuitos de agua industrial, en instalaciones para la desmineralización de agua de mar y en lavadoras automáticas para vajillas o como inhibidores de incrustación en el lavado de textiles.

Los reguladores de peso molecular pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica y contienen frecuentemente azufre o fósforo ligados de modo químico. Es una desventaja que en el uso de grandes cantidades de regulador, este no es incorporado completamente en el polímero y con ello permanece un contenido residual de regulador en el producto o conduce a la formación de productos secundarios, con consecuencias indeseadas para la respectiva aplicación. La subsiguiente eliminación del regulador no incorporado en el polímero y del producto secundario es, si acaso posible, intensiva en tiempo y costes. Cuando se usan compuestos de fósforo, el regulador no incorporado es denominado también como fósforo inorgánico. Esta fracción puede ser el compuesto de fósforo usado originalmente o un producto de reacción, por ejemplo el producto de oxidación o de hidrólisis. Existe necesidad de un procedimiento de polimerización, en el cual el regulador sea incorporado tan completamente como sea posible en el polímero, y mediante ello se reduzca claramente el contenido de regulador que no reaccionó y productos secundarios no deseados, en el polímero.

Los polimerizados en solución del ácido acrílico son preparados de manera corriente mediante procedimientos de adición. Al respecto, se añade una cantidad m_1 total de ácido acrílico en un intervalo de tiempo $(t_1-t_1,0)$, una cantidad m_2 total de solución de iniciador por radicales en un intervalo de tiempo $(t_2-t_2,0)$ y una cantidad m_3 total de solución de regulador en un intervalo de tiempo $(t_3-t_3,0)$ con tasa constante de dosificación, a una carga caliente de recipiente que contiene un solvente, usualmente agua. La polimerización tiene lugar en el recipiente de mezcla completa en el intervalo de tiempo $(t_4-t_4,0)$, en el cual $t_1,0$, $t_2,0$ o $t_3,0$ determinan el inicio de la respectiva adición y $t_4,0$ determina el inicio de la polimerización. El momento t_1 es el final de la dosificación de ácido acrílico, t_2 es el final de la dosificación de iniciador, t_3 es el final de la dosificación de regulador y t_4 es el final de la polimerización, incluyendo la polimerización adicional que tiene lugar de t_1 a t_4 .

Los procesadores de polímeros demandan productos con cantidades disminuidas de productos secundarios y residuos de sustancias auxiliares de procedimiento, como iniciadores y reguladores de masa molar. Es objetivo de la invención suministrar un procedimiento para la preparación de polímeros de ácido acrílico con cantidades residuales reducidas de regulador, con propiedades de producto por demás constantes o mejoradas. Se entiende por cantidades residuales de regulador, la fracción de regulador usado, que después de la polimerización no está unido de manera covalente a una cadena de polímero o está incorporado en una cadena de polímero.

El objetivo fue logrado mediante un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico, mediante polimerización de ácido acrílico en modo de operación de alimentación con un iniciador por radicales, en presencia de hipofosfito en agua como solvente, en el cual

(i) se colocan agua y dado el caso ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonomeros con insaturación etilénica, dado el caso solución acuosa de hipofosfito y dado el caso iniciador,

(ii) se añaden ácido acrílico, dado el caso uno o varios comonomeros con insaturación etilénica, solución acuosa de iniciador por radicales y solución acuosa de hipofosfito,

(iii) después de terminar la adición de ácido acrílico se añade una base a la solución acuosa,

en el que el contenido de comonomero no supera 30 % en peso, referido al contenido total de monómero, caracterizado porque el ácido acrílico, la solución acuosa de iniciador por radicales y la solución acuosa de hipofosfito son añadidos de modo que la relación molar x de ácido acrílico a hidrógeno $[AS]/[P-H]$ unido al azufre, que puede ser retirado por radicales, durante un intervalo de tiempo en el cual reacciona por lo menos 75% del ácido acrílico, exhibe un valor x constante excepto por $\pm 0,5$, que está en el intervalo de 0,8 a 2, porque el promedio temporal del momento de dosificación de la solución de hipofosfito

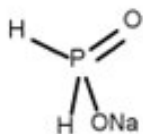
$$\bar{t}_{dosificación} = \frac{1}{m_3} \int_{t_3,0}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

es 0,3 a 0,47 veces el tiempo total de adición de ácido acrílico $(t_1-t_1,0)$, y porque el promedio temporal del momento de dosificación de la solución de hipofosfito es 0,3 - 0,45 veces el tiempo total de tránsito de la solución de hipofosfito.

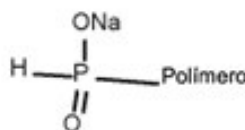
La relación x molar de ácido acrílico a hidrógeno $[AS]/[P-H]$ enlazado al fósforo, que puede ser retirado por radicales, está con ello en un intervalo de tiempo, en el cual reacciona por lo menos 75% del ácido acrílico, de acuerdo con la invención por lo menos $0,8 \pm 0,5$ (por consiguiente también puede variar de 0,3 a 1,1 durante este intervalo de tiempo) y máximo $2,0 \pm 0,5$ (también puede variar de 1,5 a 2,5 durante este intervalo de tiempo).

En una forma preferida de realización de la invención, la relación x molar de ácido acrílico a hidrógeno $[AS]/[P-H]$ enlazado al fósforo, que puede ser retirado por radicales, es de $1,5 \pm 0,5$.

Se entiende como hidrógeno enlazado al fósforo, que puede ser retirado por radicales, los enlaces covalentes hidrógeno-fósforo que están presentes en el hipofosfito de sodio (1) o en el hipofosfito (2) enlazado en el extremo de la cadena de polímero usados



(1) Hipofosfito de sodio



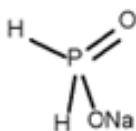
(2) Hipofosfito de sodio incorporado de modo terminal

El hipofosfito de sodio e hipofosfito incorporado pueden estar presentes en agua en forma disociada, sin sodio como ion contrario, y en forma protonada.

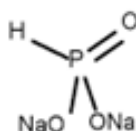
En general se añade una cantidad m_1 total de ácido acrílico en un intervalo de tiempo $(t_1-t_{1,0})$, una cantidad m_2 total de solución de iniciador por radicales en un intervalo de tiempo $(t_2-t_{2,0})$ y una cantidad m_3 total de solución acuosa de hipofosfito en un intervalo de tiempo $(t_3-t_{3,0})$, de manera continua con tasa de dosificación constante o variable, o de manera discontinua (en porciones), a un recipiente que contiene agua como solvente. La polimerización tiene lugar en el recipiente de reacción de mezcla completa en el intervalo de tiempo $(t_4-t_{4,0})$, en lo cual el momento $t_{4,0}$ determina el inicio de la polimerización. El momento t_1 determina el final de la adición de ácido acrílico, t_2 determina el final de la adición de iniciador, t_3 determina el final de la adición de regulador y t_4 determina el final de la reacción de polimerización, incluyendo la polimerización adicional en el intervalo de tiempo de t_1 a t_4 .

Con un modelo cinético para la (co)polimerización de ácido acrílico en presencia de hipofosfito se calculó, cómo mediante una modificación de la dosificación de hipofosfito, puede disminuirse la cantidad m_3' residual de regulador, que no fue incorporado en el polímero al final t_4 de la polimerización - sin modificación en el resto de ejecución del proceso. La cantidad residual m_3' de regulador no exhibe enlace covalente con el polímero (enlace C-P) y por ello es denominada en lo sucesivo como fósforo inorgánico.

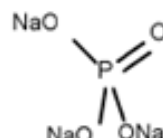
Puede estar presente en forma del regulador (1) usado o en otros estados de oxidación del hipofosfito, como por ejemplo ácido fosfónico o ácido fosfórico. También son posibles las formas disociadas, protonadas y de isómeros estructurales de los respectivos estados de oxidación.



(1) Hipofosfito de sodio



(2) Fosfito de sodio



(3) Fosfato de sodio

La cantidad m_3' de fósforo inorgánico y la fracción m_3'/m_3 son tanto más bajas, cuanto más pequeña sea la elección de tiempo $t_3 - t_{3,0}$ de adición del regulador de hipofosfito. Así mismo, la cantidad m_3' de fósforo inorgánico es tanto menor, cuanto más regulador de hipofosfito se añada parcialmente en tiempos prematuros dentro del tiempo $t_3 - t_{3,0}$ total de dosificación del regulador. También, m_3' es bajo cuando en la receta se disminuye la cantidad m_3 total de regulador dosificado. Como medida del promedio temporal del momento de dosificación del regulador, es adecuada la magnitud:

$$\bar{t}_{\text{dosificación}} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3,0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

Al respecto, t es el tiempo de $t_{3,0}$ a t_3 , $d(t)$ es la tasa de dosificación (unidad masa/tiempo) del regulador en el momento t .

El promedio temporal del momento de dosificación describe la adición de la cantidad total de regulador en el promedio de tiempo.

Como ilustración, se citan dos ejemplos para diferentes dosificaciones de regulador, de una cantidad m_3

determinada de regulador, incluyendo la cantidad colocada previamente de regulador, en un determinado tiempo ($t_3 - t_{3,0}$) de dosificación:

a) Por ejemplo, para una adición de regulador con tasa constante de dosificación durante el tiempo ($t_3 - t_{3,0}$) total de dosificación del regulador, se tiene como resultado un promedio de momento de dosificación $t_{\text{dosificación}} = (t_3 - t_{3,0})/2$.

- 5 b) Por ejemplo para tasas de dosificación más elevadas, en el intervalo $[t_{3,0} - (t_3 - t_{3,0})/2]$ (comparar con las tasas de dosificación en a)) y una tasa de dosificación disminuida en la misma medida, en el intervalo $[(t_3 - t_{3,0})/2 - t_3]$, surge como resultado un promedio de momento de dosificación $t_{\text{dosificación}} < (t_3 - t_{3,0})/2$

En una forma preferida de realización de la invención, todas las adiciones comienzan en el mismo momento t_0 , es decir $t_{1,0} = t_{2,0} = t_{3,0} = t_0$.

- 10 En este caso especial, la relación del promedio temporal de momento de dosificación del regulador es de 0,3 a 0,47.

Además, la relación del promedio de momento de dosificación del regulador al tiempo total de dosificación del regulador es de 0,3 a 0,45.

La adición del regulador de hipofosfito puede ocurrir de manera continua o discontinua en cantidades m_{31} , m_{32} , m_{33} , etc. discretas, en momentos t_{31} , t_{32} , t_{33} etc. discretos hasta el momento t_3 .

- 15 Esto muestra que, a pesar de la disminución de la cantidad de fósforo ($m_{3'}$) inorgánico, se preserva la distribución de peso molecular, cuando la relación molar de las concentraciones presentes momentáneamente en el recipiente de reacción, de hidrógeno enlazado a fósforo, que puede ser retirado por radicales, y ácido acrílico $[AS]/[P-H]$, se mantiene constante en el intervalo de $(0,8 \text{ a } 2,0) \pm 0,5$, preferiblemente $1,5 \pm 0,5$ durante un intervalo de tiempo en el cual ocurre por lo menos 75% de la transformación del monómero, mediante modulación de los parámetros de proceso. Una disminución del intervalo de reacción durante el cual se mantiene constante la relación de ácido acrílico a hidrógeno enlazado con el fósforo, conduce a una ampliación de la distribución de peso molecular (véase el ejemplo 3). La desviación de los valores $[AS]/[P-H] = 1,5 \pm 0,5$ preferidos debería ser tan baja como fuera posible también por fuera de los límites de una transformación de monómero de por lo menos 75%, para obtener una distribución estrecha de peso molecular. El valor de $[AS]/[P-H]$ por fuera del intervalo de reacción de 75% tiene que ser siempre inferior a $[AS]/[P-H] = 4,5$.
- 20
- 25

La observancia de distribuciones definidas de peso molecular es importante para algunas aplicaciones de polímeros, por ejemplo como agente dispersante para carbonato de calcio (véase la tabla 1).

En una forma preferida de realización, la relación molar de ácido acrílico a hidrógeno $[AS]/[P-H]$ enlazado con fósforo, durante un intervalo de tiempo, en el cual se transforma por lo menos 80% del ácido acrílico, es de $1,5 \pm 0,5$.

- 30 El valor máximo de $[AS]/[P-H]$ por fuera del intervalo de 80% de transformación de ácido acrílico, es de máximo 4,5.

En una forma de realización preferida de modo particular, la relación de ácido acrílico a hidrógeno $[AS]/[P-H]$ enlazado al fósforo, durante un intervalo de tiempo, en el cual se transforma por lo menos 80% del ácido acrílico, es de $1,5 \pm 0,25$. El valor máximo de $[AS]/[P-H]$ por fuera del intervalo de 80 % de transformación de ácido acrílico, es de máximo 4,5.

- 35 Además, un valor mayor a 1,5 para la relación $[AS]/[P-H]$ molar conduce a promedios aritméticos de masas molares mayores de $M_n = 2800$ g/mol, mientras un valor inferior a 1,5 conduce a promedios aritméticos de masa molar menores a $M_n = 2800$ g/mol. Se muestra también que el promedio M_n de masa molar de la distribución de polímero aumenta de manera lineal con la relación $[AS]/[P-H]$, y que la amplitud de distribución (medida con $PDI = M_w/M_n$) se eleva a valores por encima de $PDI = 1,7$, cuando una relación $[AS]/[P-H]$ determinada no se mantiene constante por una fracción mayor de la transformación de monómero ($>75\%$). Esta relación de concentraciones es accesible a partir de modelación cinética o a partir de procedimientos experimentales. La relación $[AS]/[P-H]$ puede ser determinada experimentalmente. Se prefiere un promedio aritmético M_n de masa molar de por lo menos 2000 g/mol.
- 40

La modulación del proceso de polimerización mediante la magnitud $[AS]/[P-H]$ es decisiva para el ajuste de la distribución de peso molecular, puesto que esta magnitud determina la longitud cinética de cadena de los polímeros.

- 45 Para la modulación de $[AS]/[P-H]$ son adecuados, aparte de los procedimientos de modelación, también procedimientos experimentales como espectroscopía: RMN, espectroscopia de oscilación en el infrarrojo y espectroscopía Raman en línea. Es adecuado también un análisis de muestras que fueron tomadas durante la polimerización. Al respecto, la toma de muestras ocurre en una solución preparada de inhibidor. Las concentraciones presentes de ácido acrílico pueden ser determinadas mediante HPLC, espectroscopía RMN o GC.
- 50 La concentración de las funcionalidades P-H presentes puede ser determinada también mediante $31-P \{1H\}$ RMN.

En general, el tiempo total de adición del ácido acrílico es de 80 a 500 min, preferiblemente 100 a 400 min.

Los comonómeros pueden ser añadidos previamente a la carga de reacción, ser añadidos previamente en forma parcial y ser añadidos parcialmente como adición, o ser añadidos exclusivamente como adición. Si ellos son añadidos parcial o completamente como adición, entonces en general son añadidos simultáneamente con el ácido acrílico.

- 5 En general se agrega previamente agua y se calienta a la temperatura de reacción de por lo menos 75 °C, preferiblemente 90 a 115 °C, de modo particular preferiblemente 95 a 105 °C.

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

- 10 A continuación se inicia la adición continua de ácido acrílico, dado el caso de comonómero con insaturación etilénica, iniciador y regulador. El ácido acrílico es añadido en forma ácida, no neutralizada. En general, las adiciones son iniciadas simultáneamente. Tanto el peroxodisulfato como iniciador, como también el hipofosfito como regulador, son usados en forma de sus soluciones acuosas.

- 15 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 añade hipofosfito como ácido hipofosforoso o como sal de sodio. El hipofosfito puede ser añadido exclusivamente como adición o ser colocado previamente en forma parcial. El contenido de hipofosfito de la solución acuosa de hipofosfito es preferiblemente 35 a 70 % en peso.

Preferiblemente se usa hipofosfito en cantidades de 3 a 14 % en peso, preferiblemente 4 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 5 a 8 % en peso, referidas a la cantidad total de monómeros.

- 20 El iniciador preferido por radicales es peroxodisulfato. El peroxodisulfato es usado en general en forma de la sal de sodio, potasio o amonio. El contenido de una solución acuosa de peroxodisulfato usada preferiblemente es de 5 a 10 % en peso.

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

- 25 Además, como iniciador por radicales puede usarse peróxido de hidrógeno por ejemplo en forma de una solución acuosa al 50%. También son adecuados iniciadores redox a base de peróxidos e hidroperóxidos y compuestos con efecto reductor, como por ejemplo peróxido de hidrógeno en presencia de sulfato de hierro (II) y/o hidroximetanosulfonato de sodio.

- 30 La duración de la adición de iniciador puede ser hasta 50% mayor que la duración de la adición de ácido acrílico. Preferiblemente la duración de la adición de iniciador es aproximadamente 3 a 20% mayor que la duración de la adición de ácido acrílico. La duración total de la adición de regulador es preferiblemente igual a la duración de la adición de ácido acrílico. En general, la duración total de adición del regulador es igual o hasta 50 % menor o mayor que la duración de la adición de ácido acrílico.

- 35 La duración de la adición de monómero o - en el uso de un comonómero - de las adiciones de monómeros es por ejemplo 2 a 5 h. Por ejemplo, para inicio simultáneo de todas las adiciones, la adición del regulador termina 10 a 30 min antes del final de la adición de monómero, y la adición del iniciador termina 10 a 30 min después del final de la adición de monómero.

- 40 En general, después de terminar la adición de ácido acrílico a la solución acuosa, se añade una base. Mediante ello se neutraliza al menos parcialmente el polímero de ácido acrílico formado. Parcialmente neutralizado significa que solo una parte de los grupos carboxilo presentes en el polímero de ácido acrílico, está presente en forma de sal. En general, se añade tanta base, que a continuación el valor de pH 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. Aparte de ello pueden usarse también amoníaco o aminas, por ejemplo trietanolamina. El grado de neutralización de los ácidos poliacrílicos obtenidos alcanzado al respecto está entre 15 y 100 %, preferiblemente entre 30 y 100 %. La neutralización ocurre en general en un prolongado intervalo de tiempo de por ejemplo ½ a 3 horas, para poder disipar bien el calor de neutralización.

- 45 En general, la polimerización es ejecutada bajo atmósfera inerte. Al respecto se obtienen polímeros de ácido acrílico, cuyo fósforo enlazado de modo terminal está presente esencialmente (en general hasta por lo menos 90 %) en forma de grupos fosfinato.

- 50 En otra variante, después de terminar la polimerización se ejecuta una etapa de oxidación. Mediante la etapa de oxidación se transforman grupos fosfinato terminales en grupos fosfonato terminales. La oxidación ocurre en general por 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 50 a 70 % en peso de polímero.

5 Los polímeros de ácido acrílico obtenibles de acuerdo con la invención exhiben un contenido total de fósforo, de fósforo unido de modo orgánico y dado el caso inorgánico, en el que

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

(b) una segunda parte del fósforo está presente en forma de grupos fosfinato y/o fosfonato unidos en el 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,

10 y en general por lo menos 86% del contenido total de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato o fosfonato unidos en la cadena de polímero o en el extremo de la cadena de polímero.

Preferiblemente, por lo menos 88%, de modo particular preferiblemente por lo menos 90% del contenido total de fósforo está presente en forma de grupos fosfinato enlazados a la cadena de polímero o en el extremo de la cadena. Mediante la forma de operar de adición de acuerdo con la invención se obtiene un contenido particularmente
15 elevado de fósforo unido a la cadena de polímero.

En general, máximo 15 %, preferiblemente máximo 10 % del fósforo está presente en forma de sales de fósforo inorgánicas disueltas. De modo particular preferiblemente 0 a 10 % y en particular 0 a 6 % del fósforo está presente en forma de sales de fósforo inorgánicas disueltas.

20 Referido a la masa de los polímeros, la cantidad de sales de fósforo inorgánicas disueltas es preferiblemente < 0,5 % en peso.

En general, el promedio ponderado Mw de peso molecular del polímero de ácido acrílico es 1000 a 20 000 g/mol, preferiblemente 3500 a 12 000 g/mol, de modo particular preferiblemente 3500 a 8000 g/mol, en particular 3500 a 6500 g/mol y en especial 4000 a 6500 g/mol. El peso molecular puede ser ajustado dentro de estos intervalos, de manera focalizada por las cantidades usadas de regulador.

25 La fracción de polímeros con un promedio ponderado Mw de peso molecular de < 1000 g/mol es en general ≤ 10 % en peso, preferiblemente ≤ 5 % en peso, referida al polímero total.

La fracción de polímeros con un promedio ponderado Mw de peso molecular de >40 000 g/mol es inferior a 3 % en peso, preferiblemente inferior a 1 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 0,5 % en peso, referida al polímero total.

30 En general, el índice de polidispersidad Mw / Mn del polímero de ácido acrílico es ≤ 2,3, preferiblemente 1,5 a 2,1, por ejemplo 1,7.

El polímero de ácido acrílico puede contener copolimerizado hasta 30 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta 10 % en peso, referido a todos los monómeros con insaturación etilénica, de comonómeros con insaturación etilénica. son ejemplos de comonómeros adecuados con insaturación etilénica, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), así como sus sales. También pueden estar presentes sales de estos comonómeros.

En particular se prefieren homopolímeros de ácido acrílico, sin fracción de comonómero. Las soluciones acuosas obtenidas de los polímeros de ácido acrílico pueden ser usada directamente como agentes dispersantes.

40 La invención se refiere también al uso de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico, o de los polímeros de ácido acrílico en sí mismos, como agentes dispersantes auxiliares para pigmentos y materiales de relleno inorgánicos, como por ejemplo CaCO₃, caolín, talco, TiO₂, ZnO, ZrO₂, Al₂O₃ y MgO.

Las pastas líquidas obtenidas a partir de ellos son usadas como pigmentos blancos para papeles gráficos y pinturas, como defloculantes para la fabricación de materiales cerámicos o también como materiales de relleno para termoplásticos. Los polímeros de ácido acrílico pueden ser usados sin embargo para otros propósitos, por ejemplo
45 en detergentes, detergentes para vajillas, limpiadores técnicos, para tratamiento de aguas o como sustancias químicas para el campo petrolero. En caso de desearse, antes de la aplicación pueden ser transformados en sólidos, por ejemplo en polvos o granulados, mediante diferentes procedimientos de secado, por ejemplo secado por atomización, granulación por atomización, secado con rodillos o secado con paletas.

Las dispersiones preferidas de modo particular (pastas líquidas), para las cuales se usan los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la invención, son de carbonato de calcio molido. La molienda es ejecutada de manera continua o discontinua en suspensión acuosa. El contenido de carbonato de calcio está en esta suspensión por regla general en ≥ 50 % en peso, preferiblemente en ≥ 60 % en peso y de modo particular preferiblemente en ≥ 70 % en peso. Usualmente se utiliza, 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. En estas pastas líquidas de carbonato de calcio, después de la molienda, 95 % de las partículas tiene preferiblemente un tamaño de partícula inferior a 2 μm y 75 % de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior a 1 μm . Las pastas líquidas de carbonato de calcio obtenidas exhiben propiedades reológicas sobresalientes y también después del almacenamiento por varios días pueden ser bombeadas, como es evidente a partir de los cursos de viscosidad en la tabla 2.

Es objetivo de la invención también el uso de las soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico, como inhibidores de formación de película en sistemas de conducción de agua.

Mediante los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la invención se inhibe en particular la formación de coberturas de sulfato de calcio y carbonato de calcio sobre superficies de transferencia de calor, sobre superficies de membranas o en tuberías.

Los sistemas de conducción de agua en los cuales pueden usarse los polímeros de ácido acrílico, son en particular instalaciones de desmineralización de agua de mar, sistemas de agua fría y sistemas de alimentación de agua para calderas.

En general, los polímeros de acuerdo con la invención son añadidos a sistemas de conducción de agua, en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. La dosificación óptima está determinada por los requerimientos de la respectiva aplicación o por las condiciones de operación del respectivo procedimiento. De este modo, en la desmineralización térmica de agua de mar, los polímeros son usados preferiblemente en concentraciones de 0,5 mg/l a 10 mg/l. En circuitos de refrigeración industrial o sistemas de alimentación de agua para calderas, encuentran aplicación concentraciones de polímero de hasta 100 mg/l. Frecuentemente se ejecutan análisis de agua, para determinar la fracción de sal que forma depósito y con ello la dosificación óptima.

A los sistemas de conducción de agua pueden añadirse también formulaciones que, dependiendo el requerimiento, pueden contener entre otros aparte de los polímeros de acuerdo con la invención, dependiendo del requerimiento, fosfonato, polifosfatos, sales de zinc, sales de molibdato, inhibidores orgánicos de corrosión como benzotriazol, toluitriazol, bencimidazol o etinilcarbinolalcoxilatos, biocidas, formadores de complejos y/o tensioactivos. Son ejemplos de fosfonatos ácido 1-hidroxietano-1.1-difosfónico (HEDP), 2-ácido fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido dietilentriaminapenta(metilen-fosfónico) (DTPMP) y ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP), que en cada caso son usados en forma de su sal de sodio.

Los polímeros de acuerdo con la invención de ácido acrílico son adecuados también como componentes de composiciones detergentes, de enjuague y de limpieza. Por su efecto dispersante de la suciedad e inhibidor de formación de película, logran una contribución considerable al desempeño de limpieza y abrillantamiento en detergentes para el lavado automático de vajillas. De este modo cuidan que sobre el material que se lava no permanezcan deposiciones de sal de los iones calcio y magnesio que forman dureza. Usados en detergentes líquidos y sólidos, promueven de modo activo el poder de limpieza de los tensioactivos e impiden, mediante sus propiedades de dispersión de la suciedad, la adopción de un color gris por parte del material que se lava. Adicionalmente, actúan como inhibidores de incrustación, es decir inhiben la deposición indeseada de sales insolubles (por ejemplo carbonatos y silicatos insolubles) sobre los tejidos textiles.

Por ello, es objetivo de la presente invención también el uso de la solución acuosa de los polímeros de ácido acrílico, así como de los polímeros de ácido acrílico en sí mismos, como agentes dispersantes y agentes que inhiben la formación de película en composiciones detergentes, de enjuague y de limpieza.

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra la invención en más detalle.

Ejemplos

Se prepararon polimerizados en solución de ácido acrílico e hipofosfito de sodio, que para las mismas cantidades de material de carga de ácido acrílico, agua e iniciador y las mismas o más bajas cantidades de regulador y los mismos parámetros de procedimiento de temperatura, presión, número de revoluciones del agitador, tiempo ($t_4 - t_0$) total de reacción (comparados con el proceso estándar, ejemplo 1), exhibían menores cantidades de fósforo (m^3) inorgánico.

Conducción de los experimentos:

Mediante compresión con nitrógeno y evacuación a 200 mbar por tres veces, se transformó en inerte un recipiente de polimerización con agitador. Durante la totalidad de duración del ensayo, el recipiente de reacción estuvo bajo presión elevada (0,1-2 bar). Después de ello se añadió al recipiente la cantidad deseada de agua y eventualmente hipofosfito, y se calentó a la temperatura de reacción. Entonces se iniciaron las adiciones de ácido acrílico, regulador e iniciador y se añadieron al recipiente con las tasas preestablecidas de dosificación (tabla 1). Se mezcló completamente el contenido del recipiente, mediante agitación (número de revoluciones 30-300 rpm). Las tasas de dosificación fueron controladas por gravimetría mediante un sistema de conducción de laboratorio (Labmanager, Hitec Zang). Durante los experimentos se hizo seguimiento a las concentraciones de hipofosfito y ácido acrílico, mediante espectroscopía de Raman. La medición ocurrió mediante una sonda Raman, que se encontraba directamente en el recipiente. Además, durante y después de la polimerización se tomaron y analizaron muestras (cantidad de muestra <1% del contenido del recipiente).

Condiciones de medición Raman para concentraciones de ácido acrílico e hipofosfito:

Calibración de los espectros con soluciones de medida de ácido acrílico e hipofosfito, en el intervalo de concentración de 0,01 mol/L a 2,0 mol/L en soluciones acuosas de ácido poliacrílico con 2 a 70 % de ácido poliacrílico de masas molares $M_n = 2500$ y $M_w = 5500$ g/mol a 50 a 100 °C.

Como medida para el cálculo de la concentración de hipofosfito sirvió la integral de la banda en el espectro Raman entre 2277- 2463 cm^{-1} . Los límites de integración varían con la duración del proceso, debido a la polaridad cambiante de la mezcla de reacción y debido a la superposición con bandas de los polímeros por contenido creciente de sólidos.

Como medida para el cálculo de la concentración de ácido acrílico sirvió la integral de la banda a 1600-1650 cm^{-1} . Los límites de integración varían así mismo con la duración del proceso.

Condiciones de medición para mediciones de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ para hipofosfito:

El contenido de fósforo inorgánico puede ser determinado mediante espectroscopía RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (desacoplada de ^1H). Al respecto, la fracción de fósforo inorgánico corresponde a la integral de superficie de las bandas de RMN en el intervalo de un desplazamiento químico de 0 a 12 ppm, medido sobre la intensidad RMN en la totalidad del espectro.

Condiciones de medición de HPLC para ácido acrílico:

Se determinó la concentración de ácido acrílico durante y después de la polimerización, mediante mediciones por HPLC de muestras que fueron tomadas del reactor. Para la toma de las muestras se añadieron pequeñas cantidades de solución de reacción a una solución preparada de bloqueador de radicales (hidroquinona) en agua a 5 °C. La medición por HPLC ocurrió mediante separación cromatográfica en columna, de la solución de reacción en dos columnas separadas:

Columna previa Bischoff ProntoSIL 120-5-C18ACE-EPS, 5 μm	10x4,0 mm.
---	------------

Columna de separación: Bischoff ProntoSIL 120-5-C18ACE-EPS, 5 μm	250x3,0 mm.
---	-------------

Las columnas fueron operadas con la mezcla solvente de agua/acetonitrilo. Se disolvieron las mezclas en agua / DMSO /acetonitrilo y se inyectaron 5 μL en la columna previa. Las columnas fueron operadas con una velocidad de flujo de 0,6 mL/ min a 126 bar y 40 °C. La detección de la concentración de monómero ocurrió mediante la absorción de UV a 210 nm. La medición por HPLC fue calibrada con soluciones de medición de mezclas de ácido acrílico / ácido poliacrílico.

Condiciones de medición por GPC para la determinación de la distribución de peso molecular:

Se determinaron el promedio M_n aritmético y el promedio M_w ponderado de la distribución de peso molecular del polímero, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Las distribuciones de peso molecular fueron determinadas mediante GPC en soluciones acuosas de los polímeros amortiguadas a pH 7, usando como fase estacionaria una red de copolímero de hidroxietilmetacrilato (HEMA) y estándares de poliácrito de sodio.

Calibración (determinación de la curva de elución, masa molar vs. tiempo de elución) con estándares de poliácrito de sodio de la compañía PSS en el intervalo de peso molecular de 1250 - 1 100 000 Da, PSS Poly 5; como se describe en M.J.R. Cantow, entre otros (J.Polym.Sci.,A-1, 5(1967)1391-1394), sin embargo sin la corrección propuesta de concentración.

Separación de las distribuciones de peso molecular mediante

Columna previa PSS Suprema

PSS Suprema 30

PSS Suprema 1000

PSS Suprema 3000

Agente de elución: Agua destilada amortiguada a pH 7,2

Temperatura de columnas : 35 °C

Velocidad de flujo : 0,8 mL/min

Inyección : 100 µL

Concentración : 1 mg/mL (concentración de muestras)

5

Detector : DRI Agilent 1100UV GAT-LCD 503 [260nm]

Límite de detección 450 g/mol.

Uso de los polímeros de ácido acrílico como agente dispersante

Se probaron las soluciones preparadas de ácido poliacrílico respecto a su idoneidad como agentes dispersantes, para la preparación de pastas líquidas. Para ello se ejecutó en cada caso una molienda de carbonato de calcio (Hydrocarb OG de Omya) con un Dispermaten. 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 pared doble de 500 ml, que estaba lleno con agua del grifo. A continuación se añadieron 100 g de una solución acuosa al 3 % en peso del ácido poliacrílico que se estaba probando, el cual había sido ajustado previamente con NaOH a pH 5. La molienda ocurrió mediante un agregado de molienda del tipo Dispermat AE-C (fabricante VMA-Getzmann) con un agitador de barra en cruz a un número de revoluciones de 1200 rpm. En el momento en que 70% del pigmento exhibía un tamaño de partícula (TGV) inferior a 1 µm, se terminó la molienda (aproximadamente 70 min, aparato de medición de partícula LS 13320, compañía Beckman Coulter). Después de la molienda se filtró la pasta líquida, para separar las perlas de cerámica sobre un filtro de 780 µm, con ayuda de un embudo Büchner de porcelana y se ajustó el contenido de sólidos de la pasta líquida a 77%. Se determinó la viscosidad de la pasta líquida de inmediato, después de 1h, después de 24 h y después de 168 h con ayuda de un viscosímetro Brookfield DV II (con aguja Nr. 3).

Tabla 1: Dependencia de la propiedad como agente dispersante (cuida de la baja viscosidad de una dispersión acuosa de CaCO₃) frente a la cantidad de fósforo inorgánico, para distribución prácticamente constante de peso molecular (ejemplos 1, 5) y para diferente distribución de peso molecular, (ejemplos 1, 3, 7)

	0,56% P inorg. (referido al polímero) (Ej. 1 Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0,20% P inorg. (referido al polímero); (Ej. 5 Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0,03% P inorg. (referido al polímero) (Ej. 3 (Mn = 3300 g/mol; Mw = 7500 g/mol)	0,46% P inorg. (referido al polímero) (Ej. 7 Mn 2900 g/mol; Mw =4700 g/mol)
	Viscosidad dinámica en pasta líquida de CaCO ₃ (mPas)			
5 min	273	228	313	235
1 h	395	323	541	360
24 h	571	430	979	413

	0,56% P inorg. (referido al polímero) (Ej. 1 Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0,20% P inorg. (referido al polímero); (Ej. 5 Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0,03% P inorg. (referido al polímero) (Ej. 3 (Mn = 3300 g/mol; Mw = 7500 g/mol)	0,46% P inorg. (referido al polímero) (Ej. 7 Mn 2900 g/mol; Mw =4700 g/mol)
	Viscosidad dinámica en pasta líquida de CaCO ₃ (mPas)			
168 h	689	496	1884	426

Los ejemplos 1 y 5 en la tabla 1 muestran que para promedios constantes Mn y Mw de masa molar, la disminución de las cantidades de fósforo inorgánico en el polímero conduce a un mejoramiento de las propiedades de dispersión del polímero. Se eleva claramente la estabilidad al almacenamiento de la dispersión de carbonato de calcio (baja viscosidad de la pasta líquida después de almacenamiento por una semana).

Los ejemplos en la tabla 1 muestran además que un cambio de la distribución de peso molecular hacia mayores pesos moleculares Mn y Mw y hacia una distribución más amplia (mayor PDI = Mw/Mn) repercute negativamente en la propiedad de dispersión de carbonato de calcio (Ej. 3 en comparación con Ej. 5 y 7). Por ello, para un mejoramiento del producto debe asegurarse que una disminución en la cantidad de fósforo inorgánico en el polímero no tenga como consecuencia una ampliación de la dispersión de peso molecular.

Mediante la regulación de la relación [AS] / [P-H] de concentración durante la polimerización, puede garantizarse que tanto Mn como también Mw permanezcan constantes a pesar de la disminución de la cantidad residual de fósforo inorgánico.

Los ejemplos con los polímeros Nr. 1, 3 y 7 son ejemplos comparativos. Los ejemplos con los polímeros Nr. 2, 4 a 6 y 8 son ejemplos de la invención.

Tabla 2 Relación [AS] / [P-H] durante la polimerización

Nr.	Residuo de fósforo inorgánico [m3% respecto al contenido de polímero]	Residuo de fósforo inorgánico [% de m3]	Promedio de momento de dosificación del regulador (t _{dosificación})* en (s)	(t _{dosificación})/ (t ₁ -t _{1,0})	Total NHP (m3/g)	Mn; Mw [g/mol] (PDI)	Rendimiento con significancia [AS]/[P-H]=XX±0,5	Residuo de ácido acrílico [ppm]
1 ^a	0,56	10,2	9000 s	0,50	73,4	2800; 4800 (1.7)	74 % (1,5±0,5)	20
2 ^b	0,06	1,69	5940 s	0,31	50,5	3500; 7000 (2.0)	80 % (2,0±0,5)	16
3 ^a	0,03	0,757	1504 s	0,08	51,4	3300; 7500 (2.4)	46 % (1,5±0,5)	11
4 ^b	0,09	1,85	6221 s	0,43	66,9	2900; 5000 (1.7)	81 % (1,5±0,5)	48
5 ^b	0,20	4,36	7300 s	0,38	61,2	2800; 4800 (1.7)	89 % (1,5±0,5)	25

Nr.	Residuo de fósforo inorgánico [m3% respecto al contenido polímero]	Residuo de fósforo inorgánico [% de m3]	Promedio de momento de dosificación del regulador (t dosificación)* en (s)	(t dosificación)/ (t1-t1,0)	Total NHP (m3/g)	Mn; Mw [g/mol] (PDI)	Rendimiento con significancia [AS]/[P-H]=XX±0,5	Residuo de ácido acrílico [ppm]
6 ^b	0,17	3,18	7112 s	0,37	66,4	2200; 3600 (1.7)	85 % (1,5±0,5)	30
7 ^a	0,46	8,9	8450 s	0,47	73,7	2900; 4700(1.6)	89 % (1,5±0,5)	1
8b	0,09	0,57	5912 s	0,31	141,4	1300; 2200 (1.7)	81 % (0,8±0,5)	15
PDI = Mw/Mn NHP = hipofosfito de sodio ^a ejemplos comparativos por fuera del alcance de la reivindicación ^b ejemplos de acuerdo con la invención								

Tabla 3: Perfil de dosificación para ejemplos en la tabla 2

Nr.	Carga del recipiente	Dosificación de ácido acrílico (Intervalo de tiempo[s]) tasa [g/s]	Dosificación de NaH2PO2 (intervalo de tiempo[s]) tasa [g/s]	Dosificación de persulfato (intervalo de tiempo[s]) tasa [g/s]
1	420,7 g H ₂ O	(0-18k) 0,068 En ausencia de solvente	(0-18,0k) 0,01045 40 % en agua	(0-18,9k) 0,0093 7 % en agua
2	343,2 g H ₂ O	(0-200) 0,042 (200-1500) 0,024→0,04 (1,5k-14k) 0,048→0,096 (14k-19k) 0,087→0,034 En ausencia de solvente	(0-500) 0,05 (500-14k) 0,0078 40 % en agua	(0-1k) 0,012 (1k-21k) 0,0059→0,021 7 % en agua
3	229,5 g H ₂ O	(0-200) 0,040 (200-1.9k) 0,1558 (1,9k-5k) 0,1217 (5k-8k) 0,0882→0,0395 (8k-12k) 0,0633 (12k-14k) 0,0438 (14k-16k) 0,0341 (16k-17k) 0,0243 (17k-19k) 0,0049 82 % en agua	(0-600) 0,1293 (600-5k) 0,0081 →0,0129 40 % en agua	(0-1k) 0,0130 (1k-21k) 0,0061→0,0217 5 % en agua
4	276,1 g H ₂ O	(0-200) 0,046 (200-1500) 0,045→0,062 (1500-14k) 0,052→0,098 (14k-14500) 0,096→0,038 90 % en agua	(0-600) 0,061 (600-14k) 0,0075→0,012 40 % en agua	(0-1000) 0,0089 (1000-21000) 0,0042→0,015 5 % en agua

Nr.	Carga del recipiente	Dosificación de ácido acrílico (Intervalo de tiempo[s]) tasa [g/s]	Dosificación de NaH ₂ PO ₂ (intervalo de tiempo[s]) tasa [g/s]	Dosificación de persulfato (intervalo de tiempo[s]) tasa [g/s]
5	397,0 g H ₂ O	(0-200) 0,0059 (200-1k) 0,0098 → 0,0253 (1k-1,5k) 0,0806 → 0,1101 (1,5k-14k) 0,0478→0,0957 (14k-19k) 0,0867 → 0,0341 En ausencia de solvente	(0-500) 0,0372 (500-16k) 0,00869 40 % en agua	(0-1k) 0,0892 (1k-21k) 0,0042→0,0149 7 % en agua (0-2
6	286,4g H ₂ O	(0-200) 0,0065 (200-1.5k) 0,045→0,062 (1.5k-14k) 0,052→0,098 (14k-19k) 0,096→0,038 90 % en agua	(0-500) 0,049 (500-14k) 0,0075 →0,012 (14k-16k) 0,0049 40 % en agua	(0-1k) 0,0089 (1k-21k) 0,0042→0,015 6,25 % en agua
7	420,7 g H ₂ O 9,8 g 40% hipofosfito en H ₂ O	(0-18k) 0,068 En ausencia de solvente	(0-17100) 0,0102 40 % en agua	(0-18900) 0,009 7 % en agua
8	343,2 g H ₂ O	(0-200) 0,042 (200-1500) 0,024→0,04 (1,5k-14k) 0,048→0,096 (14k-19k) 0,087→0,034 En ausencia de solvente	(0-500) 0,1 (500-14k) 0,0234 40 % en agua	(0-1k) 0,012 (1k-21k) 0,0059→0,021 7 % en agua

Otros parámetros de proceso para todos los experimentos: temperatura de la mezcla de reacción: T = 95±2 °C, presión interior: p ≤ 2 bar, número de revoluciones del agitador: 180 rpm. Las tasas de dosificación para las tres adiciones fueron como se describe a continuación: Los números entre paréntesis definen un intervalo de tiempo dentro del tiempo total para la adición. El primer número entre paréntesis define el valor inicial del intervalo en segundos, el último número define el final del intervalo. Un número individual después de los paréntesis define una tasa constante de dosificación en el tiempo en g/s para este intervalo. Dos números después de los paréntesis unidos con una flecha definen un perfil de dosificación con aumento o descenso lineal de la tasa de dosificación, a lo largo del tiempo. por ejemplo, la entrada en la dosificación para el regulador en el ejemplo 3, en el intervalo 1 "(0-600) 0,1293" significa: Dosificación constante del regulador en el tiempo con 0,1293 g/s con duración de proceso de 0 a duración de proceso de 600 segundos y después de ello 2 "(600-5000) 0,0081→0,0129": tasa de dosificación creciente de manera lineal con el tiempo de 0,0081 g/s hasta 0,0129 g/s desde el momento 600 s a 5000 s de la duración de proceso. Mil segundos es abreviado con k, por ejemplo "17000" con "17k".

$$\bar{t}_{\text{dosificación}} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3,0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de ácido acrílico, mediante polimerización de ácido acrílico en modo de operación de alimentación con un iniciador por radicales en presencia de hipofosfito en agua como solvente, en el cual

- 5 (i) se colocan previamente agua y dado el caso ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonomeros con insaturación etilénica, dado el caso solución acuosa de hipofosfito y dado el caso iniciador,
- (ii) se añaden ácido acrílico en forma ácida, no neutralizada, dado el caso uno o varios comonomeros con insaturación etilénica, solución acuosa de iniciador por radicales y solución acuosa de hipofosfito,
- (iii) una vez terminada la adición de ácido acrílico se añade una base a la solución acuosa,
- 10 en el que el contenido de comonomero no supera 30 % en peso, referido al contenido total de monómero, caracterizado porque el ácido acrílico, la solución acuosa de iniciador por radicales y la solución acuosa de hipofosfito son añadidos de modo que la relación x molar de ácido acrílico a hidrógeno [AS]/[P-H] unido al fósforo a lo largo de un intervalo de tiempo, en el cual reacciona por lo menos 75 % del ácido acrílico, exhibe un valor x constante dentro de $\pm 0,5$, que está en el intervalo de 0,8 a 2, porque el promedio temporal de momento de dosificación de la solución de hipofosfito
- 15

$$\bar{t}_{dosificación} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3,0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

es de 0,3 a 0,47 veces el tiempo total de adición de ácido acrílico ($t_1 - t_{1,0}$), y porque el promedio temporal de momento de dosificación de la solución de hipofosfito es 0,3 - 0,45 veces la totalidad de tiempo de transcurso de la solución de hipofosfito.

- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad m_1 total de ácido acrílico, a lo largo de un intervalo de tiempo ($t_1 - t_{1,0}$), la cantidad m_2 total de solución de iniciador por radicales a lo largo de un intervalo de tiempo ($t_2 - t_{2,0}$) y la cantidad m_3 total de solución acuosa de hipofosfito a lo largo de un intervalo de tiempo ($t_3 - t_{3,0}$) son añadidas continuamente con tasa constante o variable de dosificación, o de modo discontinuo, y la polimerización tiene lugar intervalo de tiempo ($t_4 - t_{4,0}$), en el que los momentos $t_{1,0}$, $t_{2,0}$ o $t_{3,0}$ determinan el inicio de la respectiva adición y $t_{4,0}$ determina el inicio de la polimerización.
- 25

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la relación molar x de ácido acrílico a hidrógeno [AS]/[P-H] enlazado al fósforo, durante un intervalo de tiempo en el cual reacciona por lo menos 75 % del ácido acrílico, es de $1,5 \pm 0,5$.

- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tiempo total $t_3 - t_{3,0}$ de adición de la solución de hipofosfito es de 80 a 500 min.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque todas las adiciones comienzan simultáneamente.

- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se realiza copolimerización de hasta 30 % en peso de comonomeros elegidos de entre el grupo consistente en ácido metacrílico, ácido (anhídrido) maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polimerización es ejecutada bajo atmósfera de gas inerte.