



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 005**

51 Int. Cl.:
C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03758184 .0**

96 Fecha de presentación : **24.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1529065**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2005**

54

Título: **Procedimiento de polimerización radical controlada del ácido acrílico y sus sales, polímeros obtenidos y sus aplicaciones.**

30

Prioridad: **26.07.2002 FR 02 09499**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2010

73

Titular/es: **COATEX S.A.S.**
35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord
69730 Genay, FR

72

Inventor/es: **Suau, Jean-Marc y**
Egraz, Jean-Bernard

74

Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 339 005 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 de polimerización radical controlada del ácido acrílico y sus sales, polímeros obtenidos y sus aplicaciones.

La presente invención se refiere a nuevo procedimiento de polimerización radical controlada del ácido acrílico y sus sales en un medio de reacción constituido únicamente por agua.

La invención se refiere también a los homopolímeros del ácido acrílico obtenidos por el nuevo procedimiento de polimerización así como a los copolímeros del ácido acrílico con al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble o cuyo copolímero es hidrosoluble.

Finalmente la invención se refiere al uso de dichos homopolímeros y copolímeros del ácido acrílico en los campos de la industria, tales como particularmente el campo de la papelería y en particular en el del estucado del papel y de la carga de masa del papel, en el campo petrolífero o también en el campo de la pintura, tratamiento del agua, detergentes, cerámica, cemento o aglomerantes hidráulicos, obras públicas, tintas y barnices, encolado de textiles o acabado del cuero y más particularmente se refiere a la aplicación de estos polímeros como dispersantes y/o agentes de ayuda a la trituración de materias minerales tales como carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado, caolín, dióxido de titanio o arcillas.

Por último, la invención se refiere a las suspensiones acuosas de cargas minerales que contienen dichos polímeros y más particularmente que contienen del 0,05% al 5% en peso seco, en relación al peso total seco de cargas minerales de dicho polímero de acuerdo con la invención.

La polimerización radical controlada de monómeros iónicos es una vía particular de síntesis que requiere el uso de agentes de transferencia específicos.

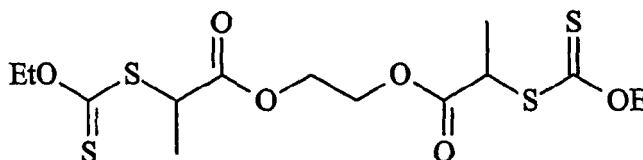
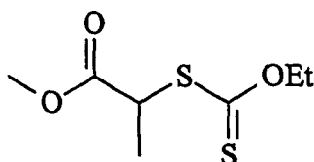
Por tanto, para polimerizar el metacrilato de sodio los trabajos de Armes (Armes, Chem. Commun, 1999, 1285) emplean, en un método denominado Polimerización Radical de la Transferencia del Átomo (ATRP), el ácido 4-cianopentanoico ditiobenzoato al igual que Mc Cormick (Macromolecules 2002, 35, 4570-4572 et Macromolecules 2001, 34, 2248) lo hace para polimerizar, por un método denominado Transferencia de Fragmentación por Adición Reversible (RAFT), el 2-acrilamido-2-metil propano sulfonato de sodio o además el 3-acrilamido-3-metil-butanoato de sodio.

J. Claverie y su equipo (Macromolecules 2001, 34(16), 5370) así como en la solicitud de patente no publicada (FR 01 02848) describen que la elección de los sustituyentes por un xantato o un tritiocarbonato debe efectuarse juiciosamente para obtener la polimerización RAFT. Por efectuarse juiciosamente se entiende, obtener rendimientos de polimerización elevados (superiores al 90%) e índices de polimolecularidad bajos (inferiores a 2). Con este propósito debe entenderse que el índice de polimolecularidad y las masas moleculares se incluyen en la publicación de Claverie y su equipo medidos por el método cromatográfico denominado cromatografía de permeación en gel (GPC) en medio acuoso con poliacrilatos como patrón, lo que permite estimar con mucha precisión el valor de las masas moleculares y de los índices de polimolecularidad.

Sin embargo, las moléculas de interés, es decir, los agentes de transferencia, no son solubles en agua y es necesario emplear un disolvente prótico para realizar la síntesis.

Otros documentos (WO 99/31144; WO 00/75207; WO 01/27176; WO 01/42312; WO 02/08307; WO 02/22688) requieren el uso de un medio de reacción para la síntesis del agente de transferencia diferente del agua. Estos agentes de transferencia sintetizados en un medio disolvente diferente del agua no permiten polimerizar el ácido acrílico en el mismo medio de reacción que el que permitió la síntesis del agente de transferencia.

Por otro lado, los trabajos de Destarac (Macromol. Rapid. Commun. 2001, 22(18), 1497-1503 o también en el documento WO 98/58974) se refieren particularmente a la polimerización del ácido acrílico mediante xantatos de las siguientes estructuras:



ES 2 339 005 T3

en la que una de las limitaciones es que también requieren un co-disolvente de reacción indispensable para la disolución de dichos xantatos para obtener un medio homogéneo.

5 De hecho, algunos agentes de transferencia que pueden controlar la polimerización del ácido acrílico deben disolverse en otro disolvente, lo que puede generar purificaciones complejas posteriores tales como destilaciones. Además, un co-disolvente puede generar reacciones de transferencia secundarias al tiempo que compite con la reacción de transferencia de tipo RAFT.

10 Por “agentes de transferencia” la firma solicitante indica, a lo largo de la presente solicitud, incluyendo las reivindicaciones, los compuestos capaces de detener el crecimiento de cadenas poliméricas, pero de manera no irreversible.

15 Se plantea entonces al experto en la materia el problema que consiste en disponer al mismo tiempo de un agente de transferencia hidrosoluble que sea realmente eficaz con el ácido acrílico y disponer de un agente de transferencia en el que la síntesis no requiera por un lado el uso de disolventes a menudo perjudiciales y por otro lado etapas de purificación tales como extracciones o destilaciones (documentos WO 00/75207-WO 01/42312).

20 El resultado es por tanto difícil de realizar ya que el agente de transferencia debe sintetizarse en varias operaciones, que el polímero se obtiene en un medio de reacción nuevo y que debe purificarse de nuevo de cualquier resto de disolvente para poder aplicarse en las aplicaciones industriales acuosas citadas anteriormente.

Otro problema relacionado reside también en la obligación de buscar, para las aplicaciones industriales, moléculas del agente de transferencia relativamente simples y fáciles de aplicar, con un coste aceptable para la industria.

25 Por tanto hasta la fecha no existía ningún procedimiento de homopolimerización o de copolimerización del ácido acrílico que aplicase un agente de transferencia capaz de permitir la homopolimerización o la copolimerización radical controlada del ácido acrílico en un medio de reacción constituido sólo por agua a excepción de cualquier otro disolvente y no planteando los problemas mencionados anteriormente.

30 Existe pues, a pesar de los progresos realizados por la tecnología “RAFT”, una necesidad importante y reconocida de un procedimiento de homopolimerización o copolimerización del ácido acrílico en un medio de reacción compuesto únicamente por agua y que aplique un agente de transferencia cuya síntesis no requiera por un lado, el uso de disolventes a menudo perjudiciales y por otro lado etapas de purificación tales como extracción o destilación.

35 La firma solicitante ha encontrado, sorprendentemente, que un proceso discontinuo o semi-discontinuo de homopolimerización del ácido acrílico o de copolimerización del ácido acrílico con al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble o cuyo copolímero es hidrosoluble, en un medio de reacción compuesto únicamente por agua, proceso que incluye dos etapas en la que la primera consiste en la síntesis “*in situ*” de un agente de transferencia hidrosoluble que se aplica en la segunda etapa de polimerización, permite resolver los problemas indicados anteriormente.

40 Por procedimiento discontinuo, la firma solicitante entiende un procedimiento de polimerización en solución en el que todos los monómeros se introducen en la etapa inicial. Este procedimiento permite obtener así polímeros diferentes de los polímeros en bloque.

45 Por procedimiento semi-discontinuo, la firma solicitante entiende un procedimiento de polimerización en solución en el que todos los monómeros se introducen durante la polimerización. Este procedimiento también permite la obtención de polímeros diferentes de los polímeros en bloque.

50 Otra variante del procedimiento discontinuo o semi-discontinuo consiste en un procedimiento de polimerización en solución en el que una parte de los monómeros está presente en el reactor en la etapa inicial, estando la otra parte introducida durante la polimerización. Esta otra variante del procedimiento también permite la obtención de polímeros diferentes de los polímeros en bloque.

55 Un objeto de la presente invención es por tanto un nuevo procedimiento discontinuo o semi-discontinuo, de polimerización radical controlada del ácido acrílico, que permite disponer de un agente de transferencia hidrosoluble que sea realmente eficaz con el ácido acrílico y disponer de un agente de transferencia cuya síntesis no requiera por un lado, el uso de disolventes a menudo perjudiciales y por otro lado etapas de purificación tales como extracciones o destilaciones.

60 De acuerdo con la invención, el procedimiento de homopolimerización radical controlada, en solución acuosa del ácido acrílico o de copolimerización radical controlada, en solución acuosa, del ácido acrílico con al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble o cuyo copolímero es hidrosoluble, se caracteriza por que es en discontinuo o semi-discontinuo y por que incluye dos etapas en la que la primera es la síntesis “*in situ*” del agente de transferencia hidrosoluble.

65 Esta síntesis “*in situ*” del catalizador permite no tener que manipularse como tal, aunque pueda ser ventajoso eliminar la síntesis residual del agente de transferencia que es el bromuro de potasio o de sodio, no siendo esta operación indispensable del todo.

ES 2 339 005 T3

5 Cuando el procedimiento de la invención consiste en una copolimerización, en discontinuo o semi-discontinuo, radical controlada del ácido acrílico con al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble o cuyo copolímero es hidrosoluble, el o los monómeros etilénicamente insaturados hidrosolubles o cuyo copolímero es hidrosoluble, se seleccionan entre el ácido metacrílico, ácido itacónico, maleico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenceno sulfónico, ácido metaliloxibenceno sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propano sulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil sulfónico, ácido estireno sulfónico, así como todas sus sales, ácido vinil sulfónico, 10 metalilsulfonato de sodio, acrilato o metacrilato de sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida o además entre acrilamida, metacrilamida, n-metiloacrilamida, n-acriloilmorfolina, metacrilato de etilenglicol, acrilato de etilenglicol, metacrilato de propilenglicol, acrilato de propilenglicol, ácido propeno sulfónico, fosfato de acrilato o metacrilato de etileno o propilenglicol o además entre vinilpirrolidona, metacrilamido propil trimetil amonio cloruro o sulfato, metacrilato de trimetil amonio etil cloruro o sulfato, así como sus homólogos de acrilato y de acrilamida 15 cuaternizados o no y/o el dimetildialil cloruro de amonio, así como sus mezclas.

De manera más particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por que el agente de transferencia hidrosoluble es una sal de xantato- α -sustituida β -carboxilada.

20 De manera aún más particular, el agente de transferencia hidrosoluble de acuerdo con la invención es un xantato de sodio α -sustituido o β -carboxilado, y más preferentemente el xantato de sodio α -sustituido β -carboxilado, de acuerdo con la invención es el xantato α -metil β -carboxilato de sodio.

25 De manera también particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por que el medio de reacción de la primera etapa de síntesis del agente de transferencia y el de la segunda etapa de polimerización es idéntico y es el agua.

30 De acuerdo con un modo de realización preferido, en la segunda etapa de polimerización la cantidad límite del agente de transferencia se determina de tal manera que la proporción molar del agente de transferencia en relación al monómero está comprendida entre el 0,001% y el 20% y la proporción de la masa del agente de transferencia en relación al monómero está comprendida entre el 0,01% y el 60%.

De manera bastante particular, el procedimiento de acuerdo con la invención consiste por tanto en poner en contacto en la primera etapa:

- 35 - un xantato de potasio,
- una sal de sodio de ácido 2-bromopropiónico,
- 40 - agua,

después en añadir en una segunda etapa el ácido acrílico y al menos un iniciador hidrosoluble de radicales libres.

45 Los iniciadores de radicales libres aplicados en el procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención son iniciadores de radicales libres hidrosolubles bien conocidos por el especialista en la materia y particularmente se seleccionan entre los compuestos a base de hidroxilamina o entre los bisulfitos tales como el metabisulfito de sodio o también entre los peróxidos como, entre otros, el agua oxigenada o el hidroperóxido de tertio-butilo o también entre las persales como particularmente el persulfato o perborato o perclorato de sodio, de amonio o de potasio o análogos, o también se seleccionan entre los compuestos azoicos tales como particularmente el ácido 4-4'-azobis(4-cianopentanoico), 2-2'-azobis(2-metil-N-hidroxi)etil-propionamida, 2-2'-azobis(2-metil-N-(1,1-bis(hidroxi)metil)etil)propionamida, dicloruro de 2-2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), dicloruro de 2-2'-azobis(2-amidinopropano), dicloruro de 2-2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), 2-2'-azobis(isobutiramida) dihidrato o también se seleccionan entre hidrofosfito de sodio, ácido hipofosforoso o también el ácido fosforoso y/o sus sales en presencia eventual 55 de sales metálicas por ejemplo de hierro de cobre, o se seleccionan entre mezclas de al menos dos de los iniciadores anteriormente indicados.

60 De manera aún más particular, la primera etapa se realiza con cantidades equimolares de xantato de potasio y de sal de sodio del ácido 2-bromopropiónico, mientras que la segunda etapa tiene lugar con los límites anteriormente indicados en cantidades del agente de transferencia en relación a los monómeros.

65 La invención también se refiere a los agentes de transferencia utilizados en el proceso anterior. Estos agentes de transferencia hidrosolubles de acuerdo con la invención se caracterizan por que se obtienen en el medio de reacción de polimerización es decir el agua.

De manera muy particular, el agente de transferencia hidrosoluble de acuerdo con la invención se caracteriza por que se trata del xantato α -metil β -carboxilato de sodio.

ES 2 339 005 T3

Otro objeto de la invención es proporcionar polímeros obtenidos por el procedimiento anterior.

Los polímeros de acuerdo con la invención se obtienen de una manera simple y requieren poca o ninguna purificación.

Los polímeros de acuerdo con la invención se caracterizan por que se obtienen por el procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención y por que presentan una masa molecular promedio en peso (P_m) comprendida entre 1000 g/mol y 60.000 g/mol, más particularmente comprendida entre 4500 g/mol y 8000 g/mol con un índice de polimolecularidad inferior o igual a 2 para un índice de conversión con respecto al ácido acrílico superior al 90%.

El índice de conversión del ácido acrílico en poli(ácido acrílico) se mide por cromatografía líquida a alta presión (HPLC). En este método, los componentes constitutivos de la mezcla se separan sobre una fase estacionaria y se detectan por un detector UV. Después del calibrado del detector, se puede obtener, a partir del área del pico correspondiente al compuesto acrílico, la cantidad del ácido acrílico residual. Este método forma parte del estado de la técnica, y se describe en numerosas bibliografías de referencia, como, por ejemplo, en el manual "Chimie Organique Expérimentale", por M. Chavanne, A. Julien, G. J. Beaudoin, E. Flamand, segunda Edición, Editions Modulo, capítulo 18, páginas 271-325.

La masa molecular promedio en peso se determina por el método GPC que tiene como patrón una serie de 5 patrones de poliacrilato de sodio suministrado por Polymer Standard Service con las referencias PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K y PAA 3K.

La firma solicitante precisa en este nivel que la calibración del poliacrilato se selecciona porque parecía el mejor adaptado para los polímeros del ácido acrílico y porque los resultados obtenidos dependen del tipo de calibración utilizado.

Estos homopolímeros y/o copolímeros de acuerdo con la invención en su forma ácida, es decir no neutralizada, están parcial o totalmente neutralizados por uno o varios agentes de neutralización monovalentes, divalentes, trivalentes o de valencias superiores o sus mezclas.

Los agentes de neutralización monovalentes se seleccionan entre el grupo constituido por los compuestos que contienen cationes alcalinos, en particular el sodio y el potasio, o incluso el litio, amonio o bien las aminas primarias o secundarias alifáticas y/o cíclicas tales como por ejemplo etanolaminas, mono y dietilamina o también la ciclohexilamina.

Los agentes de neutralización divalentes, trivalentes o de valencia más elevada se seleccionan del grupo constituido por los compuestos que contienen cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, incluyendo el cinc, así como cationes trivalentes, en particular el aluminio o también determinados compuestos que contienen cationes de valencia superior.

Por último, otro objeto de la invención es el uso de estos polímeros de acuerdo con la invención en los campos de la industria tales como particularmente el campo de la papelería y en particular el del estucado del papel y la carga de masa del papel, en el campo del petróleo o también los campos de la pintura, tratamiento de aguas, detergentes, cerámica, cementos o aglomerantes hidráulicos, obras públicas, tintas y barnices, encolado de textiles o también acabado del cuero y más particularmente se refiere a la aplicación de estos polímeros como dispersantes y/o agentes de ayuda a la trituración de materias minerales tales como carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado, caolín, dióxido de titanio o arcillas.

Por tanto, la invención también se refiere a las suspensiones acuosas de cargas minerales que contienen dichos polímeros y más particularmente que contienen del 0,05% al 5% en peso en seco de dicho polímero con respecto al peso seco total de las cargas minerales.

Estas suspensiones acuosas de cargas minerales también se caracterizan por que la carga mineral se selecciona entre el carbonato de calcio natural tal como particularmente calcita, yeso o mármol, carbonato de calcio sintético también denominado carbonato de calcio precipitado, dolomitas, hidróxido de magnesio, caolín, talco, yeso, óxido de titanio o también hidróxido de aluminio o cualquier otra carga mineral habitualmente realizada en los dominios tales como particularmente el campo de la papelería en particular en el del estucado del papel y de la carga de masa del papel, del petróleo, pintura, tratamiento de aguas, detergentes, cerámica, cementos o aglomerantes hidráulicos, obras públicas, tintas y barnices, encolado de textiles o también en el acabado del cuero.

El papel fabricado y/o estucado de acuerdo con la invención se caracteriza por que contiene dichas suspensiones acuosas de cargas minerales de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de pintura de acuerdo con la invención se caracterizan por que contienen dichas suspensiones acuosas de cargas minerales de acuerdo con la invención.

Los lodos de perforación de acuerdo con la invención se caracterizan por que contienen dichas suspensiones acuosas de cargas minerales de acuerdo con la invención.

ES 2 339 005 T3

En la práctica la operación de desintegración denominada también operación de dispersión de la sustancia mineral a dispersar puede efectuarse de dos maneras diferentes.

Una manera consiste en realizar la preparación agitando una suspensión de cargas minerales e introduciendo todo o parte del agente dispersante de acuerdo con la invención en la fase acuosa y después la materia mineral para obtener la suspensión acuosa de cargas minerales utilizada en los campos de las aplicaciones anteriormente indicadas.

Otra manera consiste en preparar la suspensión de cargas minerales introduciendo en la mezcla de la carga mineral toda la cantidad del agente dispersante a ensayar para obtener la suspensión acuosa de cargas minerales utilizada en los campos de las aplicaciones anteriores. Esta operación de desintegración puede ser posterior a la operación de trituración descrita a continuación o también puede realizarse de manera totalmente independiente.

De esta manera, en la práctica, la operación de trituración de la sustancia mineral a refinar consiste en triturar la sustancia mineral con un cuerpo de trituración en partículas muy finas en un medio acuoso que contiene el agente de ayuda a la trituración.

A la suspensión acuosa de la sustancia mineral a triturar, se le añade el cuerpo de trituración de granulometría ventajosamente comprendida entre 0,20 y 4 milímetros. El cuerpo de trituración se presenta en general en forma de partículas de materias tan diversas como el óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio o sus sales, así como resinas sintéticas de fuerte dureza, aceros u otros. En la patente FR 2303681 se ofrece un ejemplo de composición de dichos cuerpos de trituración que describe elementos de trituración formados del 30% al 70% en peso de óxido de circonio, del 0,1% al 5% de óxido de aluminio y del 5% al 20% de óxido de silicio.

Preferentemente el cuerpo de trituración se añade a la suspensión en una cantidad tal que la proporción en peso entre este material de trituración y la sustancia mineral a triturar sea al menos 2/1, estando esta proporción preferentemente comprendida entre los límites 3/1 y 5/1.

La mezcla de la suspensión y del cuerpo de trituración se somete a la acción mecánica de mezcla, como la que se produce en un triturador clásico de micro-elementos.

El tiempo necesario para conseguir la finura deseada de la sustancia mineral después de la trituración varía de acuerdo con la naturaleza y la cantidad de las sustancias minerales a triturar y de acuerdo con el modo de agitación utilizado y la temperatura del medio durante la operación de trituración.

Las suspensiones acuosas obtenidas de esta manera pueden usarse en el campo del papel de carga de masa o del estucado.

Durante la fabricación de la hoja de papel, es decir durante su uso como carga de masa, estas suspensiones pueden realizarse con las roturas del estucado.

Del mismo modo pueden realizarse en el campo de la pintura o de los lodos perforados.

El papel fabricado y/o estucado de acuerdo con la invención se caracteriza por que contiene dichas suspensiones acuosas de cargas minerales de acuerdo con la invención.

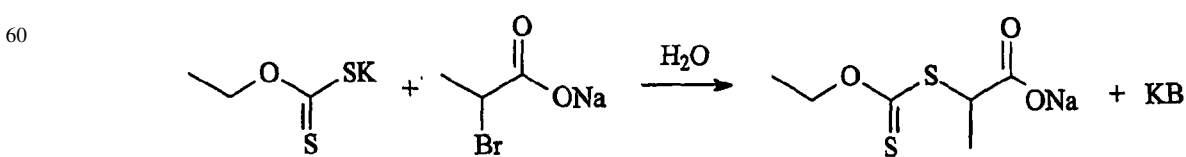
Las formulaciones de pintura de acuerdo con la invención se caracterizan por que contienen dichas suspensiones acuosas de cargas minerales de acuerdo con la invención.

Otras características y ventajas de la invención se comprenderán mejor a través de la lectura de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Este ejemplo de refiere a la preparación de diferentes polímeros de acuerdo con la invención.

Para ello, de acuerdo con la siguiente reacción:



65

la síntesis de xantano hidrosoluble es estequiométrica y se realiza íntegramente en el agua.

ES 2 339 005 T3

Ensayo N° 1

Para este ensayo, en un reactor de 1 litro, provisto de agitación, se introducen:

- 5 > 5,14 g de xantato de potasio,
- > 4,91 g de ácido 2-bromo propiónico disuelto en 10 g de agua,
- 10 > 2,57 g de sosa al 50%, diluidos en 10 g de agua;

y se obtiene una solución con un pH de aproximadamente 5,6 a la que se le añaden otros 5 de agua.

15 Se obtiene entonces una solución clara, ligeramente anaranjada que se deja agitando 2 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

Se controla entonces la sustitución de bromuro por xantato dosificando el bromuro libre Br⁻ por electroforesis capilar.

20 A continuación se carga en este reactor:

- 202,8 g de agua bipermutada,
- 25 - 67,6 g de ácido acrílico,
- 0,54 g de iniciador hidrosoluble de tipo ácido 4,4'-azobis(4-ciano pentanoico) comercializado por la sociedad Vopak con el nombre V501

30 Después se calienta el medio a reflujo (a una temperatura de aproximadamente 101°C) durante 7 horas.

Se obtiene un medio homogéneo de color amarillo que se neutraliza con la sosa al 50% hasta llegar a un pH de 8,2.

35 La concentración de materia seca, medida por desecación es del 25,7%.

La concentración del ácido acrílico que no ha reaccionado es de 430 ppm medida por HPLC como se ha indicado anteriormente; esto proporciona un índice de conversión con respecto al ácido acrílico del 99,2%.

40 Una medida GPC de la solución proporciona para un calibrado realizado con calibrados del ácido poliacrílico (poliacrilatos de sodio comercializados por la sociedad Polymer Standard Service con los nombres de PSS-PAA de 18K a 2K), una masa molecular en peso de 4960 g/mol para un índice de polimolecularidad de 1,97.

45 Ensayo N° 2

Las condiciones de funcionamiento, el material y los compuestos utilizados en este ensayo son idénticos en todos los puntos con respecto al ensayo anterior, con la excepción de que la neutralización del polímero obtenido después de 7 horas de calentamiento, se efectúa hasta un pH de 8,2, usando una mezcla de sosa-cal en una proporción molar de 50/50.

50 Las características del polímero obtenido en cuanto al peso molecular del ácido acrílico que no ha reaccionado así como el índice de polimolecularidad son idénticos a los de la prueba anterior.

55 Este ejemplo, permite demostrar que es posible sintetizar, en medio acuoso, una sal de xantato totalmente hidrosoluble y que esta sal de xantato totalmente hidrosoluble es capaz de polimerizar el ácido acrílico con rendimientos elevados con un control de la reacción que permite obtener índices de polimolecularidad bajos, entendiéndose por bajos valores inferiores o iguales a 2.

60 Ensayo N° 3

Este ensayo se refiere igualmente a la preparación de un polímero de acuerdo con la invención empleando en una primera etapa la síntesis "in situ" del agente de transferencia hidrosoluble seguido de la etapa de polimerización del ácido acrílico.

65 Para hacer esto, en un reactor de 500 ml provisto de agitación, se introducen:

- 30 g de agua;

ES 2 339 005 T3

- 5 g de ácido alfa bromo fenil acético;
- a continuación el medio se neutraliza con 3,85 g de sosa al 50%;
- 5 - después se añaden 3,727 g de etil xantano de potasio.

El medio es claro y el pH medido es igual 4.

10 Este se agita durante 2 horas a temperatura ambiente.

A continuación en el reactor se cargan:

- 15 - 214 g de agua;
 - 71,4 g de ácido acrílico;
 - 0,57 g de iniciador hidrosoluble de tipo ácido 4,4' azobis(4-ciano pentanoico) comercializado por la sociedad Vopak con el nombre V501.
- 20

Después se calienta el medio a reflujo durante dos horas.

25 Se obtiene un medio homogéneo de color anaranjado que se neutraliza parcialmente (90% molar) usando una mezcla de sosa-cal en una proporción molar de 50/40.

La tasa de conversión medida por HPLC en las mismas condiciones que las anteriores es de un 99,0% con respecto al ácido acrílico.

30 Una medida GPC efectuada de acuerdo con las condiciones descritas en los ensayos anteriores proporciona una masa molecular en peso de 7725 g/mol para un índice de polimolecularidad de 1,96.

Ejemplo 2

35 Este ejemplo ilustra el empleo de un polímero obtenido de acuerdo con la invención como agente de ayuda a la trituración de materia mineral y más particularmente de carbonato cálcico. Este ejemplo también ilustra la obtención de la suspensión acuosa de carbonato de calcio de acuerdo con la invención.

40 También se observa que estas suspensiones de carbonato de calcio de acuerdo con la invención se han refinado, están muy concentradas de materias minerales y son fácilmente manipulables por el usuario final es decir fácilmente utilizables también para el estucado del papel así como para la carga de la masa del papel.

45 Para ello, se ha preparado una suspensión acuosa a partir de carbonato de calcio procedente del yacimiento de Orgón (Francia), con un diámetro medio del orden de 7 micrómetros.

La suspensión acuosa tiene una concentración de materia seca del 78% en peso con respecto a la masa total.

50 El agente de ayuda a la trituración se introduce en esta suspensión de acuerdo con las cantidades indicadas en la siguiente Tabla, expresadas en tanto por ciento en peso seco con respecto a la masa del carbonato de calcio seco a triturar.

55 La suspensión circula en un triturador de tipo Dyno-Mill™ de cilindro fijo e impulsor giratorio, cuyo cuerpo de trituración está constituido por bolas de corindón de diámetro comprendido en el intervalo de 0,6 milímetros a 1,0 milímetros.

El volumen total ocupado por el cuerpo de trituración es de 1 150 centímetros cúbicos mientras que su masa es de 2 900 g.

60 La cámara de trituración tiene un volumen de 1 400 centímetros cúbicos.

La velocidad circunferencial del triturador es de 10 metros por segundos.

La suspensión de carbonato de calcio se recicla a razón de 18 litros por hora.

65 La salida del triturador Dyno-Mill™ está provista de un separador de mallas de 200 micras que permite separar la suspensión resultante del triturador y el cuerpo de trituración.

ES 2 339 005 T3

En cada ensayo de trituration la temperatura se mantiene aproximadamente 60°C.

Al final de la trituration (To), se recupera en un matraz una muestra de la suspension pigmentaria. La granulometria de esta suspension (% de particulas inferiores a 1 micrometro) se mide usando un granulometro Sedigraph™ 5100 de la sociedad Micromeritics.

La viscosidad Brookfield™ de la suspension se mide usando un viscosimetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 20°C y a velocidades de rotacion de 10 vueltas por minuto y 100 vueltas por minuto con el movil adecuado.

Ensayo N° 4

Este ensayo muestra la tecnica anterior y usa 1,28% en peso seco, con respecto al peso seco del carbonato calico, de un poliacrilato, obtenido por un procedimiento clasico de polimerizacion radical, de peso molecular en peso igual a 5 500 g/mol, de indice de polimolecularidad igual a 2,2 y neutralizado por una mezcla de cal-magnesio en una relacion molar igual a 50/50.

Ensayo N° 5

Este ensayo ilustra la invencion y usa el poliacrilato de acuerdo con la invencion del ensayo n° 2.

Todos estos resultados experimentales se indican en la tabla 1 a continuacion, que ademas indican el consumo en porcentaje en peso del agente de ayuda a la trituration utilizado para obtener la granulometria indicada:

TABLA 1

ENSAYO N°	Dispersante utilizado	Granulometria % < 1 µm	Dispersant e %	VISCOSIDAD BROOKFIELD (mPa.s)		
				T = 0		
				10 T/min	100 T/ min	
3	Técnica anterior	Poliacrilato técnica anterior	80	1,28	3454	875
4	Invención	Ensayo n° 2	80	1,22	2165	600

La lectura de los resultados de la tabla 1 demuestra que es posible usar los polimeros de acuerdo con la invencion como agente de ayuda a la trituration de las materias minerales en suspension acuosa, y en particular del carbonato de calcio natural, asi como que es posible obtener suspensiones acuosas de carbonato de calcio natural conteniendo el polimero de acuerdo con la invencion.

Esta tabla demuestra ademas que los resultados obtenidos con el polimero de acuerdo con la invencion son mejores, en terminos de consumo del agente de trituration y en terminos de viscosidad de la suspension obtenida, que los obtenidos con un polimero, comunmente utilizado en la tecnica anterior.

Por tanto estas suspensiones de acuerdo con la invencion pueden usarse muy ventajosamente en los campos de la industria tales como particularmente el campo de la papeleria o en el campo de la pintura, y en particular en el estucado del papel y de la carga de masa en el papel.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el uso de un polimero obtenido de acuerdo con la invencion como agente de ayuda a la trituration de materia mineral y mas particularmente de carbonato de calcio. Este ejemplo ilustra igualmente la obtencion de suspension acuosa de carbonato de calcio de acuerdo con la invencion.

ES 2 339 005 T3

5 En este ejemplo el material y las condiciones operativas son idénticas a las utilizadas en el ejemplo anterior con la excepción del hecho de que se añade una cantidad predeterminada, es decir 1,16% en peso, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de agente de ayuda a la trituración y que se comparan las granulometrías obtenidas a dosis equivalentes de agente de ayuda a la trituración, parándose la operación de trituración con la viscosidad de la suspensión no permite realizar la operación de trituración.

Ensayo N° 6

10 Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa un poliacrilato, obtenido por un procedimiento clásico de polimerización radical, de peso molecular en peso igual a 5500 g/mol y de índice de polimolecularidad igual a 2,4 y totalmente neutralizado por la sosa.

15 La suspensión de carbonato de calcio obtenida a una granulometría tal que el 79,2% de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medidos con Sedigraph™ 5100.

Ensayo N° 7

20 Este ensayo ilustra la invención y usa el poliacrilato de acuerdo con la invención del ensayo n° 1.

La suspensión de carbonato de calcio obtenido a una granulometría tal que el 89,3% de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 micrómetro, medido con el Sedigraph™ 5100.

25 La lectura de los resultados anteriores muestra que es posible utilizar los polímeros de acuerdo con la invención como agente de ayuda a la trituración de materias minerales en suspensión acuosa y en particular de carbonato de calcio natural, así como es posible obtener suspensiones acuosas de carbonato de calcio natural que contiene el polímero de acuerdo con la invención.

30 Por otra parte estos resultados muestran que el polímero de acuerdo con la invención permite obtener una granulometría más fina que la obtenida con un polímero normalmente utilizado en la técnica anterior.

35 Estas suspensiones de acuerdo con la invención pueden usarse también ventajosamente en el campo de la industria tal como particularmente el campo de la papelería o incluso el campo de la pintura y en particular en el estucado de papel y la carga de masa de papel.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de homopolimerización radical controlada, en solución acuosa, del ácido acrílico y de sus sales o de copolimerización, en solución acuosa, del ácido acrílico con uno o más monómeros hidrosolubles **caracterizado** por que es de modo discontinuo o semi-discontinuo y por que incluye dos etapas en la que la primera es la síntesis “*in situ*” del agente de transferencia hidrosoluble que se usa en la segunda etapa de polimerización.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** por que el medio de reacción de la primera etapa de síntesis del agente de transferencia y de la segunda etapa de polimerización es idéntico y es únicamente agua.

3. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 **caracterizado** por que es un procedimiento de homopolimerización radical controlada, en solución acuosa, del ácido acrílico y por que es en modo discontinuo.

4. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** por que el agente de transferencia hidrosoluble es una sal de xantato α -sustituída β -carboxilada, preferiblemente un xantato de sodio α -sustituído β -carboxilado y más preferiblemente un xantato α -metil β -carboxilado de sodio.

5. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por que en la segunda etapa de polimerización los límites de la cantidad del agente de transferencia se determinan de tal manera que la proporción molar de agente de transferencia en relación al monómero está comprendida entre el 0,01% y el 20% y la proporción de la masa del agente de transferencia en relación al monómero está comprendida entre el 0,01% y el 60%.

6. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por que consiste en poner en contacto en la primera etapa:

- un xantato de potasio
- un sal de sodio del ácido 2-bromopropiónico
- agua

y después añadir en una segunda etapa el ácido acrílico y al menos un iniciador hidrosoluble de radicales libres.

7. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por que la primera etapa se realiza con cantidades equimolares de xantato de potasio y de sal de sodio del ácido 2-bromopropiónico.

8. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2 y 4 a 7, **caracterizado** por que el o los monómeros copolimerizados hidrosolubles se seleccionan entre el ácido metacrílico, ácido itacónico; maleico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenceno sulfónico, ácido metaliloxibenceno sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propano sulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil sulfónico, ácido estireno sulfónico, así como todas sus sales, ácido vinil sulfónico, metalilsulfonato de sodio, acrilato o metacrilato de sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida o también entre acrilamida, metilacrilamida, n-metilolacrilamida, n-acrilolmorfolina, metacrilato de etilen glicol, acrilato de etilen glicol, metacrilato de propilen glicol, acrilato de propilen glicol, ácido propeno fosfónico, fosfato de acrilato o metacrilato de etileno o propilen glicol o también entre la vinilpirrolidona, metacrilamido propil trimetil amonio cloruro o sulfato, metacrilato de trimetil amonio etil cloruro o sulfato, así como sus sales homólogas de acrilato y de acrilamida cuaternizadas o no y/o el dimetildialilcloruro de amonio, así como sus mezclas.