



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 299 395**

② Número de solicitud: 200650002

⑤ Int. Cl.:

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 216/06 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **15.06.2004**

⑩ Prioridad: **11.07.2003 US 10/618,248**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2008**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.05.2008

⑦ Solicitante/s:
CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
1601 West LBJ Freeway
Dallas, Texas 75234, US

⑦ Inventor/es: **Vicari, Richard**

⑦ Agente: **Durán Moya, Carlos**

⑤ Título: **Producción de copolímeros de alcohol vinílico.**

⑤ Resumen:

Producción de copolímeros de alcohol vinílico.

El procedimiento comprende el suministro de un monómero de acetato de vinilo y un monómero de acrilamido a una primera zona de reacción, de manera que el monómero de acetato de vinilo y el monómero de acrilamido son copolimerizados, por lo menos parcialmente, transferir el primer producto de reacción a una segunda zona de reacción, y suministrar una corriente que comprende monómero de acrilamido a la segunda zona de reacción en presencia del primer producto de reacción y copolimerizar como mínimo una parte del monómero de acrilamido.

ES 2 299 395 A1

DESCRIPCIÓN

Producción de copolímeros de alcohol vinílico.

5 Antecedentes de la invención

Los copolímeros de alcohol vinílico (VOH) con una cantidad menor de ácido 2-acrilamido-2-metil propán sulfónico en forma de ácido libre o de sal del ácido libre (AMPS) son conocidos en la técnica, y se utilizan para diferentes aplicaciones, por ejemplo, para la fabricación de películas solubles en agua fría que pueden ser conformadas en contenedores para determinados lotes de jabones y detergentes, apresto temporal para nuevas prendas antes de su primer lavado y aplicaciones en perforación de pozos de petróleo, en los que estos copolímeros pueden servir como encofrado temporal de los soportes de hormigón utilizados para mantener la integridad de los pozos antes del fraguado del hormigón.

Un problema que aparece en la fabricación de estos copolímeros por los métodos anteriormente conocidos es que es difícil fabricar el copolímero con un contenido suficientemente elevado de AMPS polimerizado, manteniendo al mismo tiempo niveles satisfactorios de productividad y evitando desplazamientos de composición, es decir, variaciones inaceptables en el contenido de AMPS en el copolímeros de un lote al siguiente. Por lo tanto, existe el deseo de conseguir un procedimiento que sea capaz de la producción de copolímeros de VOH/AMPS con una carga satisfactoria de AMPS polimerizado, combinándose con una productividad relativamente elevada y bajo desplazamiento de la composición.

Se han dado a conocer procedimientos convencionales de polimerización de una sola etapa para la fabricación de copolímeros de un vinil éster y un monómero de acrilamida en los documentos JP A 63270704 y JP A 5059244. EP A 0450317 da a conocer un proceso de polimerización de dos etapas para la producción de una mezcla de oligómeros de acetato de vinilo y polímeros que se pueden hidrolizar obteniéndose oligómeros y polímeros de alcohol vinílico.

Breve resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se da a conocer un procedimiento para la fabricación de un copolímero de alcohol vinílico (VOH) y un ácido 2-acrilamido-2-metil propán sulfónico o una sal de dicho ácido (AMPS) mediante etapas que comprenden la alimentación continua con agitación, acetato de vinilo (VAM) y AMPS como comonómeros, un iniciador de polimerización que produce un radical libre, y un disolvente para dichos comonómeros, iniciador, y copolímero que resulta de la copolimerización de dichos comonómeros, manteniendo la masa de reacción resultante en dicha primera zona de reacción en condiciones de polimerización durante un tiempo de permanencia suficiente para que una parte principal del AMPS alimentado a dicha primera zona de reacción polimerice, alimentando de manera continuada la masa de reacción de dicha primera zona de reacción con un suministro adicional de AMPS a una segunda zona de reacción, manteniendo la masa de reacción de la segunda zona de reacción durante un tiempo de permanencia suficiente para polimerizar una parte principal del AMPS añadido a la segunda zona de reacción, retirando de manera continua masa de reacción de la segunda zona de reacción, separando el copolímero de VAM y AMPS de la masa de reacción mencionada en último lugar, y saponificando por hidrólisis y/o alcoholólisis una parte principal de los grupos acetato de dicho copolímero para formar un copolímero de VOH y AMPS.

45 Descripción detallada de la invención

Al llevar a cabo el proceso antes mencionado, el comonómero con VAM puede ser un ácido libre de AMPS o la sal sódica, de potasio o amonio de dicho ácido libre.

El iniciador de polimerización que da lugar a radicales libres, utilizado para la copolimerización de PVAc y AMPS o una sal de AMP puede ser, por ejemplo, 2-etilhexil peroxidicarbonato (Trigonox EHP), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), t-butil peroxineodecanoato, bis(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato, di-n-propil peroxidicarbonato, di-n-butil peroxidicarbonato, di-cetil peroxidicarbonato, di-s-butil peroxidicarbonato. Esencialmente se puede utilizar cualquier iniciador capaz de generar radicales libres.

Opcionalmente, se puede alimentar de manera continua acetaldehído (AcH) como agente de transferencia de cadena a la primera zona de reacción con los otros componentes. La cantidad de AcH puede llegar, por ejemplo, aproximadamente a 0,2% en peso, basado en la cantidad total de VAM y AcH que se añade.

Un disolvente para los comonómeros VAM y AMPS, el iniciador de polimerización y el copolímero que está siendo formado en las dos zonas de reacción es utilizado, de manera general, en el proceso. Son disolventes adecuados, por ejemplo, metanol, etanol y propanol. El disolvente preferente es metanol.

La cantidad de AMPS que se alimenta de modo continuado a ambas zonas de reacción es, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 20% en peso aproximadamente, preferentemente de 4 a 15% en peso basado en el total de VAM y AMPS que son alimentados. La "relación" o proporción entre las cantidades de AMPS alimentadas a la primera y segunda zonas de reacción, respectivamente, puede ser, aproximadamente de 55:45 a 80:20.

ES 2 299 395 A1

La cantidad de iniciador de polimerización alimentado a la primera zona de reacción puede ser, por ejemplo, y de forma aproximada desde 0,0001 a 1% en peso, basado en el peso de VAM alimentado.

5 La cantidad de disolvente alimentado a la primera zona de reacción puede ser, por ejemplo, de 10 a 40% en peso aproximadamente, basado en el peso de VAM alimentado. El iniciador de polimerización es alimentado preferentemente a la primera zona de reacción como solución en el disolvente a una concentración en el disolvente de 0,1 a 10% en peso aproximadamente, basado en el peso de la solución.

10 El tiempo de permanencia promedio en la primera zona de reacción de los componentes alimentados a dicha primera zona de reacción puede ser, por ejemplo, de 30 a 120 minutos aproximadamente, preferentemente de 45 a 70 minutos aproximadamente.

15 La temperatura de reacción en la primera zona de reacción es, por ejemplo, de 55 a 85°C aproximadamente, preferentemente de 60 a 80°C aproximadamente.

20 El tiempo promedio de permanencia en la segunda zona de reacción de los componentes del efluente procedente de la primera zona de reacción y la cantidad adicional de AMPS alimentada a la segunda zona de reacción pueden ser, por ejemplo, del orden de 30 a 120 minutos aproximadamente, preferentemente de 45 a 70 minutos, para cualquier periodo de 12 horas.

La temperatura de reacción en la segunda zona de reacción puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 55 a 85°C, preferentemente y de forma aproximada de 60 a 80°C.

25 La presión de cada zona de reacción puede ser comprendida, por ejemplo, entre 6,89 kPa y 206,8 kPa aproximadamente, preferentemente entre 20,6 kPa y 103,4 kPa aproximadamente.

30 Los tiempos y temperaturas de permanencia en la primera y segunda zonas de reacción son, en general, suficientes para obtener como resultado la polimerización de sustancialmente la totalidad del AMPS alimentado al sistema, si bien un pequeño porcentaje del VAM añadido al sistema puede permanecer sin polimerización.

35 El contenido de sólidos de polímeros en el efluente de la segunda zona de reacción puede ser, por ejemplo, de 40 a 85% aproximadamente, preferentemente de 55 a 75% aproximadamente, mientras que la conversión porcentual calculada a partir del contenido real de polímeros sólidos y el contenido teórico de polímeros sólidos igual a la cantidad de monómeros añadidos puede encontrarse en una gama comprendida aproximadamente entre 70 y 99%, preferentemente entre 80 y 98% aproximadamente. El peso molecular del copolímero procedente de la segunda zona de reacción, indicada por la viscosidad de una solución al 15% en peso en metanol, se encuentra en una gama de valores, por ejemplo, de 4 a 200 cps aproximadamente, preferentemente de 7 a 30 cps aproximadamente.

40 Al llevar a cabo la etapa de saponificación que tiene como resultado los copolímeros VOH/AMPS, el efluente de la segunda zona puede ser alimentado, por ejemplo, a una columna de extracción para eliminar los componentes más volátiles, tales como VAM sin reaccionar, procedentes del copolímero de VAM y AMPS. La "pasta" resultante es mezclada a continuación con una solución acuosa de una base fuerte, tal como hidróxido sódico, conteniendo, por ejemplo, de 10 a 50% en peso aproximadamente de hidróxido sódico para proporcionar la base con una proporción molar cáustica (CMR, proporción de moles de base con respecto a moles de acetato del copolímero) de 0,01 a 0,1 aproximadamente. Opcionalmente, se añade también una cantidad de un alcohol volátil, por ejemplo, metanol, para reducir el contenido de sólidos en la pasta aproximadamente de 30 a 65% en peso. La masa resultante se deja reaccionar a continuación a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente (RT, aproximadamente 22°C) hasta unos 50°C, durante un periodo aproximado de unos 5 minutos hasta 24 horas, para obtener un porcentaje de hidrólisis de los grupos acetato del copolímero pasando a grupos hidróxilo, por ejemplo, entre 77 y 99+%, preferentemente en una gama aproximada de 80 a 95%.

55 El copolímero saponificado de VOH y AMPS puede tener, por ejemplo, de 1 a 8% molar aproximadamente de AMPS polimerizado (poli AMPS), aproximadamente de 1 a 20% molar de VAM (PVAc) polimerizado y aproximadamente de 75 a 98% molar de alcohol vinílico polimerizado (PVOH), preferentemente de 2 a 4% molar aproximadamente de poli AMPS, aproximadamente de 5 a 10% molar de PVAc, y aproximadamente de 85 a 95% molar de PVOH, un grado de hidrólisis, por ejemplo, de unos 70 a 99+%, preferentemente de 80 a 95% aproximadamente indicado por $C^{13}NMR$ y un peso molecular relativo indicado por la viscosidad de una solución acuosa al 4% del copolímero VOH con un valor aproximado, por ejemplo, de 3 a 30 cps, preferentemente entre 7 y 10 cps.

60 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Los ejemplos 1-11 describen la preparación de copolímeros de VAM y la sal sódica de un copolímero del ácido 2-acrilamido-2-metil propán sulfónico (SAMPS) por un proceso continuo en condiciones de proceso variables.

65 Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo utilizando reactores de cristal de doble camisa de 2-L en serie, dotados de condensadores de reflujo, agitadores mecánicos y conducciones de alimentación. El Reactor 1 fue alimentado de manera continua con acetato de vinilo (VAM), que, en algunos ejemplos, contenía acetaldehído (AcH), metanol conteniendo iniciador de di(etilhexil) peroxi dicarbonato (EHP), y SAMPS, cada uno como conducción de alimentación separada utilizando bombas de dosificación. Para asegurar tasas de alimentación precisas, cada alimentación fue

ES 2 299 395 A1

colocada en una balanza y se comprobaron las tasas de alimentación midiendo la diferencia de peso a lo largo del tiempo. También se alimentó, de manera continua, SAMPS al segundo reactor para minimizar el desplazamiento de composición (la proporción entre el Reactor 1 y el Reactor 2 fue de 77:25). La Tabla 1 indica las tasas de alimentación y concentraciones de iniciador y de aldehído para las pasadas. La temperatura del Reactor 1 fue de 60°C y la temperatura del Reactor 2 fue de 64°C. El tiempo de permanencia fue de 1 hora en cada reactor. La solución de polímero procedente del Reactor 2 fue alimentada a una columna Oldershaw para eliminar acetato de vinilo residual, utilizando vapores de metanol. Cada una de las pasadas duró 12 horas para asegurar la polimerización.

TABLA 1

Tasas de alimentación para las pasadas de polimerización continua

Ejemplo	Concentración, % en peso		Tasa de alimentación g/min		
	% EHP en MeOH	% AcH en VAM	VAM/AcH	SAMPS	MeOH/EHP
1	4,11	0	15,69	1,08	5,73
2	6,98	0	16,63	2,29	3,58
3	1,41	0	15,07	2,08	5,35
4	4,11	0	14,97	2,06	5,46
5	4,11	1,96	15,07	2,04	5,39
6	2,44	0	17,66	1,22	3,62
7	2,44	1,96	16,84	2,28	3,38
8	1,41	1,96	15,89	1,07	5,53
9	6,98	1,96	17,6	1,19	3,71
10	3,51	0,99	16,25	1,66	4,59
11	3,51	0,99	16,25	1,66	4,59

La Tabla 2 indica los resultados de la polimerización de SAMPS con acetato de vinilo en los ejemplos, incluyendo peso molecular relativo del polímero indicado por la viscosidad de una solución al 15% en metanol, el porcentaje real de sólidos en el Reactor 2 y las conversiones porcentuales (figuras dentro de paréntesis) calculadas a partir del porcentaje real de sólidos y porcentaje teórico de sólidos (figuras fuera de paréntesis).

TABLA 2

Resultados de la polimerización de SAMPS con acetato de vinilo

Ejemplo	15% viscosidad, cps	Reactor 2 sólidos	Sólidos teóricos (Conversión)
1	7,3	72,4%	74% (97,84%)
2	8,9	79,80%	83,65% (95,4%)
3	13,5	70%	75% (93%)
4	7,3	68,40%	74,89% (91,33%)
5	5,1	65,80%	75,24% (87,45%)
6	15,7	77,60%	83,63% (92,79%)
7	8,8	69,70%	84,41% (82,57%)
8	7,2	63%	74,96% (84,04%)
9	6,3	77,30%	83,40% (92,59%)
10	7	70,20%	79,07% (88,78%)
11	7,8	70,80%	79,07% (89,55%)

La Tabla 2 muestra la conversión global de acetato de vinilo y SAMPS en polímero. Basándose en estos niveles teóricos de sólidos, que están directamente relacionados con la conversión de monómeros en copolímero, las conversiones están comprendidas entre 83% y 98%. No se detectaron SAMPS residuales por C^{13} NMR en ninguna de las pasadas.

La saponificación de los copolímeros VAM/SAMPS se consiguió por tratamiento de la pasta obtenida de la columna Oldershaw utilizada para extraer VAM del efluente del Reactor 2 con solución acuosa de NaOH al 50% en peso para diferentes valores de la proporción molar cáustica (CMR) diluida adicionalmente con metanol, de manera que el contenido de sólidos era de 35% en peso. Los Ejemplos 12-17 muestran el efecto de la variación de condiciones de saponificación llevada a cabo en el copolímero VAM/SAMPS del Ejemplo 3, con los resultados mostrados en la Tabla 3.

TABLA 3

Saponificación de PVAc-AMPS

Ejemplo	CMR	Tiempo de saponi- ficación	Temp. de saponi- ficación	% hidró- lisis	Hidró- lisis objetivo
12	0,035	17 horas	RT C	96,45	99
13	0,045	17 horas	40 C	aprox.97	99
14	0,03	17 horas	RT C	95,80	95
15	0,01	2 horas	RT C	84,62	88
16	0,01	2 horas	RT C	81,40	88
17	0,015	2,5 horas	RT C	92,60	88

RT = temperatura ambiente

ES 2 299 395 A1

La proporción molar cáustica (CMR) fue calculada con la suposición de que el polímero es 100% PVAc. La pequeña cantidad de co-AMPS no se tuvo en cuenta en el cálculo de CMR.

5 Tal como se ha indicado, se diluyó NaOH al 50% con suficiente MeOH añadido a la pasta para diluir los sólidos al 35%. El NaOH/MeOH fue mezclado en la pasta a mano (10 a 20 minutos de mezcla) a temperatura ambiente. La saponificación 40 C gelificó después de 1 minuto de mezcla aproximadamente. La pasta se dejó reaccionar durante el tiempo y temperatura mostrados en la tabla anterior. Se llevaron a cabo procesos de saponificación similares a los descritos en los Ejemplos 12-17 en los polímeros de los Ejemplos 1-11.

10 La Tabla 4 muestra la composición y características de los productos saponificados para cada uno de los ejemplos de las Tablas 1 y 2 incluyendo porcentajes molares de SAMPS polimerizados, VAM (PVAc) polimerizados y alcohol vinílico polimerizado (PVOH), grado de hidrólisis indicado por C¹³NMR, peso molecular relativo indicado por la viscosidad de una solución al 4% en agua y grado de hidrólisis indicado por titulación.

15

TABLA 4

Composición del copolímero y viscosidad final

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Ejemplo	Composición del polímero saponificado por C ¹³ NMR				Resultados finales	
	SAMPS mol%	PVAc mol%	PVOH mol%	Grado de hidrólisis, % (C ¹³ NMR)	4% viscosidad, cps	Grado de hidrólisis, % (titulación)
1	1,31	4,44	94,25	95,5	3,92	95,65
2	2,87	2,48	94,65	97,45	4,37	96,68
3	3,39	2,46	94,15	97,46	5	98,91
4	3,42	1,52	95,06	98,43	3,94	96,24
5	3,12	2,42	94,46	97,5	2,59	98,41
6	1,48	2,09	95,53	96,96	6,11	97,43
7	2,83	2,23	94,94	97,7	3,71	98,37
8	1,6	1,26	97,14	98,72	3,58	98,91
9	1,54	1,31	97,15	98,67	2,97	98,72
10	2,03	1,79	96,18	98,17	3,53	98,47
11	2,07	2,45	95,48	97,49	3,78	97,85

65 Se utilizó espectroscopia C¹³NMR para determinar la composición del copolímero y el carácter al azar del SAMPS en el copolímero. La tasa de alimentación de SAMPS era la única variable para controlar la carga de SAMPS en el copolímero.

ES 2 299 395 A1

Los datos de las Tablas 1-4 indican que los copolímeros de VOH y AMPS pueden ser obtenidos con cargas relativamente altas de AMPS, elevadas tasas de conversión y productividad, elevado grado de hidrólisis y desplazamiento de composición relativamente bajo, utilizando el proceso de la presente invención.

5 De manera más general, la invención comprende un procedimiento continuo para la fabricación de copolímeros de acetato de vinilo/acrilamida o derivados de acrilamida. Los monómeros y copolímeros de acrilamida o derivados de acrilamida que los incorporan se han indicado en esta descripción como comonómeros acrilamido y copolímeros acrilamido, respectivamente, a efectos de mayor comodidad. Se ha conseguido por lo tanto, de acuerdo con la invención, un procedimiento continuo por la fabricación de un copolímero de acetato de vinilo/acrilamido, que comprende:
10 (a) suministrar de manera continua una mezcla de reacción que comprende acetato de vinilo y un comonómero de acrilamido más reactivo a una zona de reacción en la que el acetato de vinilo y el comonómero de acrilamido son consumidos, por lo menos parcialmente, para formar una mezcla de reacción intermedia; (b) suministrar de manera continua a la mezcla de reacción intermedia una corriente enriquecida con respecto al comonómero de acrilamido más reactivo y copolimerizando el comonómero de acrilamido adicional con la mezcla de reacción intermedia para formar
15 un producto copolímero de acetato de vinilo/acrilamido; y (c) recuperar de manera continua el producto copolímero de acetato de vinilo/acrilamido.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un copolímero de acetato de vinilo/acrilamido, que comprende:

- 5 (a) suministro de una mezcla de reacción que comprende un monómero de acetato de vinilo y un monómero de acrilamido a una primera zona de reacción, de manera que el monómero de acetato de vinilo y el monómero de acrilamido son copolimerizados, por lo menos parcialmente, para formar un primer producto de reacción que comprende el copolímero de acetato de vinilo/acrilamido;
- 10 (b) transferir el primer producto de reacción a una segunda zona de reacción; y
- 15 (c) suministrar una corriente que comprende monómero de acrilamido a la segunda zona de reacción en presencia del primer producto de reacción y copolimerizar como mínimo una parte del monómero de acrilamido en la corriente con el primer producto de reacción para formar un segundo producto de reacción que comprende copolímero de acetato de vinilo/acrilamido.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, como mínimo, una parte del copolímero de acetato de vinilo/acrilamido del segundo producto de reacción es convertido en un copolímero de alcohol vinílico/acrilamido por una etapa adicional (d) que comprende la saponificación como mínimo de una parte del copolímero de acetato de vinilo/acrilamido producido en la segunda zona de reacción para formar un copolímero de alcohol vinílico/acrilamido.

3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de acrilamido es ácido 2-acrilamido-2-metil propán sulfónico o una sal de dicho ácido (AMPS).

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:

I. la etapa (a) comprende la alimentación continua con agitación de acetato de vinilo (VAM) y AMPS como comonómeros, un iniciador de polimerización que produce radicales libres y un disolvente para dichos comonómeros, iniciador y copolímero con el resultado de la copolimerización de dichos comonómeros, manteniendo la masa de reacción resultante en la primera zona de reacción en condiciones de polimerizar una parte principal de AMPS suministrada a la primera zona de reacción; y

II. las etapas (b) y (c) comprenden la alimentación continua de la masa de reacción desde la primera zona de reacción con el suministro adicional de AMPS a la segunda zona de reacción, manteniendo la masa de reacción de la segunda zona de reacción para polimerizar una parte principal del AMPS suministrado a la segunda zona de reacción, retirando de manera continua la masa de reacción de la segunda zona de reacción, separando el copolímero de VAM y AMPS de la masa de reacción retirada de la segunda zona de reacción.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte principal del copolímero de acetato de vinilo/acrilamido producido en la segunda zona de reacción es saponificada para formar un copolímero de alcohol vinílico/acrilamido.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se suministra de manera continuada 0,2% en peso de acetaldehído (AcH) a la primera zona de reacción, basado en el VAM y ACH totales suministrados a la primera zona de reacción.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en el que el disolvente es metanol, etanol o propanol.

8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que dicho disolvente es metanol.

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total de monómero de acrilamido suministrado a ambas zonas de reacción es de 1% en peso a 20% en peso, basado en el total de VAM y monómero de acrilamido suministrados a ambas zonas de reacción.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total de monómero de acrilamido suministrado a ambas zonas de reacción es de 4% en peso a 15% en peso, basado en el total de VAM y monómero de acrilamido suministrado a ambas zonas de reacción.

11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4-10, en el que la cantidad de dicho disolvente suministrado a la primera zona de reacción es de 10% en peso a 40% en peso, basado en el peso de VAM suministrado a la primera zona de reacción.

12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el promedio de tiempo de permanencia en la primera y segunda zonas de reacción de los componentes suministrados a las zonas de reacción es de 30 a 120 minutos.

ES 2 299 395 A1

13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el promedio de tiempo de permanencia en la primera y segunda zonas de reacción de los componentes suministrados a las zonas de reacción es de 45 a 70 minutos.

5 14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción en la primera y segunda zonas de reacción es de 55°C a 85°C.

10 15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción en la primera y segunda zonas de reacción es de 60°C a 80°C.

16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de reacción promedio en cada una de las zonas de reacción es de 6,89 kPa a 206,8 kPa.

15 17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de reacción promedio en cada una de las zonas de reacción es de 20,6 kPa a 103,4 kPa.

20 18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los tiempos de permanencia y temperaturas de la primera y segunda zonas de reacción resultan en la polimerización de sustancialmente la totalidad de monómero de acrilamido suministrado a la primera y segunda zonas de reacción.

25 19. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto de reacción de la segunda zona de reacción tiene un contenido real de sólidos de polímero de 40% a 85% y el porcentaje de conversión calculado a partir del contenido de sólidos de polímero real y el contenido de sólidos de polímero teórico igual a la cantidad de monómeros suministrados a la primera y segunda zonas de reacción es de 70% a 99%.

30 20. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto de reacción de la segunda zona de reacción tiene un contenido real de sólidos de polímero de 40% a 85% y el porcentaje de conversión calculado a partir del contenido de sólidos de polímero real y el contenido de sólidos de polímero teórico igual a la cantidad de monómeros suministrados a la primera y segunda zonas de reacción es de 80% a 98%.

35 21. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2-20, en el que el copolímero saponificado contiene de 1% molar a 8% molar de monómero de acrilamido polimerizado, de 1% molar a 20% molar de VAM (PVAc) polimerizado, y de 75% molar a 98% molar de alcohol vinílico polimerizado (PVOH), y un grado de hidrólisis de 70% a 99% indicado por C¹³NMR.

40 22. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2-21, en el que dicho copolímero saponificado contiene 2% molar hasta 4% molar de poli AMPS, 5% molar a 10% molar de PVAc, y 85 a 95 de PVOH, y en el que el grado de hidrólisis es de 80% a 95%.

45

50

55

60

65

70



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 299 395

② Nº de solicitud: 200650002

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.06.2004

④ Fecha de prioridad: 11.07.2003

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4311805 A (MORITANI et al.) 19.01.1982, columna 4, línea 46 - columna 5, línea 48; columna 9, línea 7 - columna 10, línea 44; columna 11, líneas 33-49; ejemplos 3,5,6,10.	1-22
A	JP 63270704 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 08.11.1988, (resumen); World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Thompson Publications, Ltd [recuperado el 14.04.08] DW198850, Nº acceso 1988-358567.	1-22
A	JP 5059244 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 09.03.1993, (resumen); World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Thompson Publications, Ltd [recuperado el 14.04.08] DW199315, Nº acceso 1993-121528.	1-22
A	EP 0450317 A1 (3V LTD) 09.10.1991, todo el documento.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.04.2008

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 216/06 (2006.01)