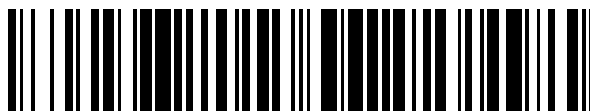


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 935**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 20/00 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2009 E 09738230 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2274339**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la preparación continua de polímeros mediante polimerización por radicales**

30 Prioridad:

02.05.2008 EP 08155607

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

09.02.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MATTMANN, WOLFGANG;
LOTH, WOLFGANG;
URTEL, BOLETTE;
GÜTLICH-HAUK, ELKE;
WEIDL, CHRISTIAN HUBERT y
DAISS, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 558 935 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 y dispositivo para la preparación continua de polímeros mediante polimerización por radicales

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de un polímero mediante polimerización por radicales, en el que se mezclan al menos tres sustancias de partida en una o varias mezcladoras con microestructuras y a continuación se polimerizan en al menos una zona de reacción.

El documento WO 99/54362 describe un procedimiento para la preparación continua de polímeros en el que al menos dos equivalentes de reacción se hacen pasar a través de una micromezcladora y se agrupan, se mezclan entre sí y a continuación se polimerizan en un reactor tubular. A este respecto, las sustancias de partida se precalientan hasta que después de la entrada en la micromezcladora alcanzan la temperatura de reacción necesaria. Gracias a esta forma de proceder se debe evitar la formación de polímeros con una distribución de masa molar bimodal y partes de alto peso molecular que pueden conducir a una obturación o formación de depósito en el sistema de reactor. Esta forma de proceder no solo requiere mucha energía, sino que se tiene que contar también con una reacción previa indefinida en la mezcladora. Además, en caso de monómeros que contienen grupos ácidos así como a las elevadas temperaturas de reacción, tal como se requieren para la preparación de productos de bajo peso molecular, aparecen de forma intensificada problemas de corrosión. Además, también en el caso de una avería breve de una alimentación o con una caída del flujo ya en la mezcladora a causa del precalentamiento se puede producir la polimerización y, por tanto, también una obturación de la micromezcladora.

El documento WO 03/037501 desvela un procedimiento para la (co)polimerización de monómeros olefínicamente insaturados, en el que se mezclan al menos dos sustancias de partida en forma de dos corrientes de sustancias líquidas en dirección opuesta en una mezcladora con microcanales que engranan unos en otros antes de su entrada en un recipiente de reacción. A causa de las dimensiones de canal empleadas con cortes transversales en el intervalo de 10 a 100 μm , también en este procedimiento existe el riesgo de la formación de depósito o la obturación de mezcladora y/o reactor. Esto es problemático, ya que los dispositivos con microestructuras en general también son difíciles de acceder con fines de limpieza.

El documento DE 198 16 886 se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la preparación continua de polímeros, en el que se mezclan entre sí al menos dos compañeros de reacción mediante una micromezcladora.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición un procedimiento para la preparación continua de polímeros por radicales, de tal manera que evite las desventajas conocidas por el estado de la técnica. En especial, el procedimiento debe posibilitar la preparación de polímeros de solución con una distribución de masa molar definida, en la medida de lo posible estrecha, ser eficaz energéticamente, es decir, que haga obsoleto un precalentamiento, se realice en un dispositivo que no incluya ningún riesgo de obturación para la micromezcladora y/o el reactor y/o evite en la medida de lo posible problemas de corrosión con el empleo de monómeros que contienen grupos ácidos. En especial se debe poder prescindir de materiales especiales extremadamente caros.

De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la preparación continua de un polímero mediante polimerización por radicales que comprende las siguientes etapas:

(a) Facilitación de al menos dos corrientes líquidas, comprendiendo las al menos dos corrientes líquidas respectivamente uno o varios de los siguientes componentes:

un monómero que se puede polimerizar por radicales,

un regulador seleccionado entre disolventes que actúan como regulador y reguladores distintos de los mismos y

un iniciador,

a condición de que la corriente que contiene el iniciador no contenga también el regulador.

(b) Mezcla de las al menos dos corrientes líquidas con obtención de una mezcla de reacción, realizándose la mezcla de las corrientes líquidas al menos 20 °C por debajo de la temperatura de reacción de la siguiente polimerización y empleándose al menos una mezcladora con microestructuras y

(c) Polimerización por radicales de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b) en al menos una zona de reacción microestructurada con una dimensión característica de como máximo 4 mm.

En el marco de la presente invención, la expresión "corriente líquida" se refiere a la corriente en sí y no al estado de agregación de cada componente individual de la corriente, es decir, cuando uno de los componentes en las condiciones dadas de presión y temperatura de las etapas (a), (b) y (c) no está presente en el estado líquido, puede estar presente disuelto en un disolvente. En el marco de la presente invención se entiende por una corriente líquida tanto una sustancia presente de forma líquida en las condiciones dadas de presión y temperatura como una masa fundida o un sólido disuelto en un disolvente líquido.

En una realización adecuada, a este respecto, en la etapa (a) se facilitan las siguientes corrientes:

- (1) al menos una corriente líquida que contiene al menos un monómero que se puede polimerizar por radicales,
- (2) al menos una corriente líquida que contiene al menos un iniciador y
- (3) al menos una corriente líquida que contiene al menos un regulador.

5 También en la realización que se ha mencionado en último lugar se cumple la condición de que la corriente que contiene el iniciador no contenga también al regulador (y, por tanto, tampoco ningún disolvente que actúe como regulador).

10 La mezcla de las corrientes líquidas se realiza al menos 20 °C por debajo de la temperatura de reacción de la siguiente polimerización. En particular se mezclan las corrientes líquidas sin precalentamiento. Preferentemente, la mezcla entonces se realiza aproximadamente a temperatura ambiente (23 °C) o por debajo, por ejemplo, en el intervalo de 10 °C a 30 °C. A este respecto, la temperatura de reacción se define como la temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización en la zona de reacción. Si se trata de un intervalo de temperaturas, entonces se quiere decir la menor temperatura ajustada en la zona de reacción. Por ello se puede evitar un inicio prematuro de la mezcla de reacción durante el procedimiento de mezcla y se puede obtener un inicio definido de la reacción y tiempos definidos de permanencia en la posterior polimerización. Además, este procedimiento evita formación de polímeros causada por reacción incontrolada y obturación de aparatos de mezcla y de reacción.

15 En una primera forma de realización preferente se realiza la mezcla de las corrientes líquidas en un paso en una mezcladora con microestructuras.

20 En otra forma de realización preferente se realiza la mezcla de las corrientes líquidas en varios pasos, siendo al menos la última mezcladora en la dirección de flujo antes de la entrada en la zona o las zonas de reacción una mezcladora con microestructuras.

25 En otra forma de realización preferente, en la al menos una zona de reacción el producto de coeficiente de transmisión térmica y área de transmisión térmica específica en cuanto al volumen mayor de 12500 W/m³K, preferentemente mayor de 50000 W/m³K, de forma particularmente preferente mayor de 200000 W/m³K y en particular mayor de 800000 W/m³K.

La polimerización se puede realizar en un paso o en dos o en más de dos, es decir, en 2, 3, 4, 5 o más pasos.

30 En una forma de realización adecuada, en el caso de una polimerización de varios pasos entre al menos dos de los pasos de polimerización se añade mediante mezcla al menos una corriente adicional (por ejemplo, una, dos, tres, cuatro o cinco corrientes). A este respecto se puede tratar de una corriente que contiene monómero, corriente que contiene iniciador, corriente que contiene disolvente, corriente que contiene regulador, una mezcla de los mismos y/o de una corriente de sustancia diferente discrecional.

35 En una forma de realización adecuada, a este respecto, la corriente o las corrientes adicionales se añaden mediante mezcla a través de una mezcladora con microestructuras. En una forma de realización asimismo adecuada, para mezclar esta corriente adicional o estas corrientes adicionales y para la reacción adicional se emplea al menos un reactor con función de mezcla.

En otra forma de realización adecuada se somete la descarga de la reacción a un tratamiento posterior. El mismo está seleccionado entre post-polimerización, desodorización, neutralización, una aditivación distinta de esto y combinaciones de los mismos.

40 En otra forma de realización adecuada se añade a la descarga de la reacción al menos un aditivo. En una forma de realización especial, para el tratamiento posterior se mezcla al menos un aditivo con la descarga de la reacción con empleo de una mezcladora con microestructuras.

Preferentemente se realiza la polimerización por radicales como polimerización en solución o polimerización en masa. Es particularmente preferente la polimerización en solución.

45 En una forma de realización particularmente adecuada se emplea para la polimerización como monómero un ácido carboxílico o sulfónico monoetilénicamente insaturado o una mezcla de monómeros que contiene al menos un ácido carboxílico o sulfónico monoetilénicamente insaturado.

En la presente invención se usa además un dispositivo para la preparación continua de polímeros que comprende

- al menos dos recipientes de disposición para sustancias de partida líquidas,
- en cada caso un suministro para las corrientes líquidas de los al menos dos recipientes de disposición,

50

- una o varias mezcladoras conectadas una detrás de otra a la o a las que se suministran las corrientes líquidas y en las que se mezclan con obtención de una mezcla de reacción, estando equipada al menos la última mezcladora en dirección de corriente antes de la entrada en la zona o las zonas de reacción con microestructuras,

- 5
- al menos una zona de reacción microestructurada y
 - un recipiente de descarga que está provisto dado el caso de uno o varios dispositivos de adición y/o mezcla.

En una realización alternativa, este dispositivo comprende

- al menos tres recipientes de disposición para sustancias de partida líquidas,
 - en cada caso un suministro para las corrientes líquidas de los al menos tres recipientes de disposición,
- 10
- una o varias mezcladoras conectadas una detrás de otra a la o a las que se suministran las corrientes líquidas y en las que se mezclan con obtención de una mezcla de reacción, estando equipada al menos la última mezcladora en dirección de corriente antes de la entrada en la zona o las zonas de reacción con microestructuras,
 - al menos una zona de reacción y
- 15
- un recipiente de descarga que está provisto dado el caso de uno o varios dispositivos de adición y/o mezcla.

En el dispositivo se emplea al menos una zona de reacción microestructurada.

En otra realización adecuada, el dispositivo comprende dos zonas de reacción.

- 20
- En otra realización asimismo adecuada, el dispositivo presenta al menos otro suministro para una corriente de monómeros líquida que está dispuesto después de una zona de reacción y a la que sigue todavía al menos una zona de reacción en dirección de corriente.

En una configuración adecuada, este dispositivo presenta al menos otro suministro para una corriente de aditivo líquida que está dispuesto después de la última zona de reacción en dirección de corriente.

En otra configuración adecuada de este dispositivo, la otra corriente líquida suministrada y la descarga de la zona de reacción, a la que sigue el suministro, se conducen a una mezcladora con microestructuras y allí se mezclan.

- 25
- El polímero obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención se usa como agente dispersante para pigmentos, como componente de una composición de agente de lavado o limpieza, en el tratamiento de agua o como aditivo en el transporte de petróleo.

Monómeros

- 30
- En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea para la polimerización al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado que se puede polimerizar por radicales. Los monómeros adecuados están seleccionados entre ácidos carboxílicos, sulfónicos y fosfónicos monoetilénicamente insaturados, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C_1-C_{20} , compuestos vinil aromáticos, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodios C_2-C_{30} ,
- 35
- amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C_2-C_{30} que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinilactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, éteres de vinilo, monoolefinas C_2-C_8 , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, (met)acrilatos de poliéter, monómeros que presentan grupos urea y mezclas de los mismos.
- 40

- 45
- Son ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados adecuados o sus derivados ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente 4 a 6 átomos de C, por ejemplo, monometiléster de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfetoilo, metacrilato de sulfetoilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido
- 50
- 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Los monómeros que contienen grupos

ácidos se pueden emplear en forma del ácido libre o en forma parcial o completamente neutralizada para la polimerización. Son bases adecuadas para la neutralización, por ejemplo, KOH, NaOH, amoníaco, etc. Se prefieren en particular ácido acrílico, ácido metacrílico y sales y mezclas de los mismos.

5 Son ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C_1-C_{20} (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, metacrilato de *n*-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *sec*-butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, etacrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de *n*-hexilo, (met)acrilato de *n*-heptilo, (met)acrilato de *n*-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de *n*-nonilo, (met)acrilato de *n*-decilo, (met)acrilato de *n*-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, 10 (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerilo, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo y mezclas de los mismos.

15 Se prefieren como compuestos vinil aromáticos estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(*n*-butil)estireno, 4-(*n*-butil)estireno, 4-(*n*-decil)estireno y se prefiere en particular estireno.

Son ésteres adecuados de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido versático y mezclas de los mismos.

Son nitrilos etilénicamente insaturados adecuados acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

20 Son halogenuros de vinilo y halogenuros de vinilideno adecuados cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de los mismos.

25 Son ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodiolos C_2-C_{30} adecuados, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, metacrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo etc.

30 Son amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados adecuadas y sus derivados de *N*-alquilo y *N,N*-dialquilo amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, (met)acrilamida de *N*-metilo, (met)acrilamida de *N*-etilo, (met)acrilamida de *N*-propilo, (met)acrilamida de *N*-(*n*-butilo), (met)acrilamida de *N*-(*terc*-butilo), (met)acrilamida de *N*-(*n*-octilo), (met)acrilamida de *N*-(1,1,3,3-tetrametilbutilo), (met)acrilamida de *N*-etilhexilo, (met)acrilamida de *N*-(*n*-nonilo), (met)acrilamida de *N*-(*n*-decilo), (met)acrilamida de *N*-(*n*-undecilo), (met)acrilamida de *N*-tridecilo, (met)acrilamida de *N*-miristilo, (met)acrilamida de *N*-pentadecilo, (met)acrilamida de *N*-palmitilo, (met)acrilamida de *N*-heptadecilo, (met)acrilamida de *N*-nonadecilo, (met)acrilamida de *N*-araquinilo, (met)acrilamida de *N*-behenilo, (met)acrilamida de *N*-lignocerilo, (met)acrilamida de *N*-cerotinilo, (et)acrilamida de *N*-melisinilo, 35 (met)acrilamida de *N*-palmitoleinilo, (met)acrilamida de *N*-oleilo, (met)acrilamida de *N*-linolilo, (met)acrilamida de *N*-linolenilo, (met)acrilamida de *N*-estearilo, (met)acrilamida de *N*-laurilo, (met)acrilamida de *N,N*-dimetilo, (met)acrilamida de *N,N*-dietilo, (met)acrilamida de morfolinilo.

40 Son *N*-vinilactamas adecuadas y sus derivados, por ejemplo, *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilpiperidona, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinil-5-metil-2-pirrolidona, *N*-vinil-5-etil-2-pirrolidona, *N*-vinil-6-metil-2-piperidona, *N*-vinil-6-etil-2-piperidona, *N*-vinil-7-metil-2-caprolactama, *N*-vinil-7-etil-2-caprolactama, etc.

Son compuestos de *N*-vinilamida de cadena abierta adecuados, por ejemplo, *N*-vinilformamida, *N*-vinil-*N*-metilformamida, *N*-vinilacetamida, *N*-vinil-*N*-metilacetamida, *N*-vinil-*N*-etilacetamida, *N*-vinilpropionamida, *N*-vinil-*N*-metilpropionamida y *N*-vinilbutiramida.

45 Son ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes adecuados (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminometilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo, acrilato de *N,N*-dietilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminopropilo y (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminociclohexilo.

50 Son amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas que presentan al menos un grupo amino primario o secundario adecuadas *N*-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, *N*-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, *N*-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida, etc.

55 Son monómeros adecuados además *N,N*-dialilamina y *N,N*-dialil-*N*-alquilamina y sus sales de adición de ácido y productos de cuaternización. A este respecto, alquilo se refiere preferentemente a alquilo C_1-C_{24} . Se prefieren compuestos de *N,N*-dialil-*N*-metilamina y *N,N*-dialil-*N,N*-dimetilamonio tales como, por ejemplo, los cloruros y bromuros.

Son monómeros M) adecuados, además, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo tales como *N*-vinilimidazol, *N*-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo tales como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina y las sales de los mismos.

- 5 Son monoolefinas C₂-C₈ adecuadas e hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno, isopreno y butadieno.

Los monómeros que se han mencionado anteriormente se pueden emplear en solitario, en forma de mezclas dentro de una clase de monómeros o en forma de mezclas de distintas clases de monómeros.

El procedimiento de acuerdo con la invención sirve en una realización especial para la preparación de homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico.

- 10 Los copolímeros de ácido acrílico adecuados presentan preferentemente al menos un comonómero que está seleccionado entre ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, sus mono- y diésteres y anhídridos; ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₂₀; (met)acrilamida, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀; heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y mezclas de los mismos.
- 15 En una realización especial, el comonómero está seleccionado entre anhídrido de ácido maleico, acrilamida, metacrilamida, vinilformamida, vinilacetamida, *N*-vinilimidazol y mezclas de los mismos.

El procedimiento de acuerdo con la invención sirve en otra realización especial para la preparación de homopolímeros y copolímeros de vinilpirrolidona.

Agentes de ramificación

- 20 Durante la preparación de las dispersiones de polímero se puede emplear, adicionalmente a los monómeros que se han mencionado anteriormente, al menos un reticulante. Estos reticulantes se emplean de acuerdo con la invención en una concentración tan baja que provocan únicamente una ramificación. Se denominan en el marco de la presente invención correspondientemente agentes de ramificación. De este modo se pueden modificar las propiedades reológicas de las dispersiones de polímero. Los monómeros que poseen una función de reticulación son compuestos
- 25 con al menos dos dobles enlaces que se pueden polimerizar, etilénicamente insaturados, no conjugados en la molécula.

Los agentes de ramificación adecuados son, por ejemplo, éster de acrílo, éster de metacrilo, éter de alilo o éter de vinilo de alcoholes al menos dihidroxílicos. Los grupos OH de los alcoholes subyacentes a este respecto pueden estar completa o parcialmente eterificados o esterificados; pero los agentes de ramificación contienen al menos dos

30 grupos etilénicamente insaturados.

- Son ejemplos de los alcoholes subyacentes alcoholes dihidroxílicos tales como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, monoéster de neopentilglicol de ácido hidroxipivalínico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxiopropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiapentán-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de respectivamente 200 a 10 000. Aparte de los homopolímeros del óxido de etileno o del óxido de propileno se pueden emplear también copolímeros de bloques de
- 35 óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros que contienen incluidos grupos óxido de etileno y óxido de propileno. Son ejemplos de alcoholes subyacentes con más de dos grupos OH trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido cianúrico, sorbitano, azúcares tales como sacarosa, glucosa, manosa. Evidentemente, los alcoholes polihidroxílicos se pueden emplear también después de la reacción con óxido de etileno u óxido de propileno como los correspondientes etoxilatos o propoxilatos. Los alcoholes polihidroxílicos se pueden convertir también en primer lugar mediante reacción con epíclorhidrina en los correspondientes éteres de glicidilo.
- 40
- 45

Otros agentes de ramificación adecuados son los ésteres de vinilo o los ésteres de alcoholes insaturados monohidroxílicos con ácidos carboxílicos C₃-C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Son ejemplos de tales alcoholes alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitlopentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. Se pueden esterificar sin embargo también los alcoholes insaturados monohidroxílicos con ácidos carboxílicos polibásicos, por ejemplo, ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

- 55 Otros agentes de ramificación adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polihidroxílicos que se han descrito anteriormente, por ejemplo ácido oleico, ácido crotónico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

Son además adecuados como agentes de ramificación hidrocarburos de cadena lineal o ramificados, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos que disponen de al menos dos dobles enlaces que en los hidrocarburos alifáticos no deben estar conjugados, por ejemplo, divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadienos con pesos moleculares de 200 a 20 000.

5 Además son adecuados como agentes de ramificación las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y *N*-alilaminas de al menos aminas difuncionales. Tales aminas son, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforonodiamina. Asimismo son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácidos carboxílicos al menos dibásicos tales como se han descrito anteriormente.

Además son adecuadas trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo, cloruro o sulfato de metilo de trialilmetilamonio como agentes de ramificación.

15 Son adecuados también compuestos de *N*-vinilo de derivados de urea, amidas al menos difuncionales, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo, *N,N*-diviniletilenurea o *N,N*-divinilpropilenurea.

Otros agentes de ramificación adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano. Evidentemente se pueden emplear también mezclas de los compuestos que se han mencionado anteriormente.

Regulador

20 La polimerización por radicales se realiza en presencia de al menos un regulador. Los reguladores se emplean preferentemente en una cantidad del 0,05 al 25 % en peso y, de forma particularmente preferente, del 0,1 al 10 % en peso con respecto al peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

25 Cuando el regulador empleado sirve al mismo tiempo como disolvente para el monómero empleado, se emplea en una cantidad de hasta el 70 % en peso con respecto al peso total de los monómeros empleados para la polimerización. En principio es posible emplear el regulador usado como disolvente también en cantidades mayores. No obstante, no es rentable emplear el regulador en una cantidad por encima del 70 % en peso con respecto al peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

30 Se denominan en general reguladores (reguladores de la polimerización) compuestos con altas constantes de transferencia. Los reguladores aceleran las reacciones de transferencia de cadena y por ello causan una reducción del grado de polimerización de los polímeros resultantes sin influir en la velocidad bruta de la reacción. En los reguladores se puede diferenciar entre reguladores mono-, bi- o polifuncionales, en función de la cantidad de los grupos funcionales en la molécula que pueden conducir a una o varias reacciones de transferencia de cadena. Se describen extensamente reguladores adecuados, por ejemplo, por K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3. ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, pág. II/81 - II/141.

35 Son adecuados como reguladores, por ejemplo, aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, *n*-butaraldehído, isobutaraldehído.

Además se pueden emplear como reguladores también: ácido fórmico, sus sales o ésteres, tales como formiato de amonio, 2,5-difenil-1-hexeno, sulfato de hidroxilamonio y fosfato de hidroxilamonio.

40 Otros reguladores adecuados son compuestos halogenados, por ejemplo halogenuros de alquilo tales como tetraclorometano, cloroformo, bromotriclorometano, bromoformo, bromuro de alilo y compuestos de bencilo tales como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo.

45 Son compuestos adecuados como reguladores que pueden servir también como disolvente alcoholes mono- y polifuncionales. Por ejemplo, pueden estar seleccionados en solitario o en combinación entre alcohol etílico, alcohol metílico, alcohol propílico, alcohol butílico, isobutanol, alcohol *tert*-butílico, alcohol pentílico, alcoholes superiores de C12 a C14, metoxietanol, etoxietanol, propoxietanol, monoacetato de etilenglicol, ciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol fenílico y similares así como entre los alquilenglicoles tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 2,3-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y similares; éter de hidroquinondietilol; derivados de etilenglicol tales como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol y similares; alcoholes polifuncionales alifáticos tales como, por ejemplo, sorbitol, ciclohexanodiol, xililendiol y similares, glicerina y derivados mono- o disustituidos de la misma compuestos por ésteres de glicerina de ácido graso tales como, por ejemplo, monoacetina, monolaurina, monooleína, monopalmitina, monoestearina y similares y monoéteres de glicerina tales como, por ejemplo, alcohol timílico, monometiléter de glicerina, alcohol butílico y similares; trimetilolpropano y derivados mono- o disustituidos del mismo; pentaeritritol y derivados mono- a trisustituidos del mismo tales como, por ejemplo, dioleato de pentaeritritol y diestearato de pentaeritritol; un éster de sorbitano de ácido graso; sacáridos compuestos de monosacáridos tales como, por ejemplo, eritritol, treosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, alosa, aldosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, fructosa, apiosa, ramnosa, psicosa,

sorbosa, tagarosa, ribulosa, xilulosa y similares, disacáridos tales como, por ejemplo, sacarosa, realrosa, lactosa y similares.

5 Estos alcoholes que no presentan ninguna reactividad de polimerización de adición se pueden seleccionar de forma correspondiente al uso del polímero que se va a obtener. Por ejemplo, en el caso de que se use el polímero como material en bruto para una formulación de termoplástico o un polímero termoplástico, se emplea preferentemente un alcohol monofuncional, y en el caso de que el polímero se use como material en bruto para una formulación de resina de reacción o un polímero duroplástico, se emplea preferentemente un alcohol polifuncional. Además se aumenta la uniformidad del sistema de reacción cuando la viscosidad en el transcurso de la reacción de polimerización es reducida. Por tanto, el alcohol sin actividad de polimerización presenta preferentemente un reducido peso molecular. Por ejemplo, el peso molecular asciende a 400 o menos y más preferentemente a 200 o menos.

Otros reguladores adecuados son compuestos de alilo tales como, por ejemplo, alcohol alílico, éter de alilo funcionalizado tal como aliletoxilatos, éter de alquilalilo o éter de glicerina monoalilo.

15 Si se usa un disolvente distinto del regulador, se emplean como reguladores preferentemente compuestos que contienen azufre en forma unida. Pero los reguladores que contienen azufre de acuerdo con la invención no se pueden premezclar con el monómero que se tiene que emplear.

20 Son compuestos de este tipo, por ejemplo, hidrogenosulfitos inorgánicos, disulfitos y ditionita o sulfuros orgánicos, disulfuros, polisulfuros, sulfóxidos y sulfonas. A esto pertenecen di-*n*-butilsulfuro, di-*n*-octilsulfuro, difenilsulfuro, tioglicol, etiltioetanol, diisopropildisulfuro, di-*n*-butildisulfuro, di-*n*-hexildisulfuro, diacetildisulfuro, dietanolsulfuro, di-*t*-butiltrisulfuro, dimetilsulfóxido, dialquilsulfuro, dialquildisulfuro y/o diarilsulfuro.

25 Son además adecuados como reguladores de la polimerización tioles (compuestos que obtienen azufre en forma de grupos SH, denominados también mercaptanos). Se prefieren como reguladores mercaptanos mono-, bi- y polifuncionales, alcoholes mercapto y/o ácidos mercaptocarboxílicos. Son ejemplos de estos compuestos tioglicolatos de alilo, tioglicolato de etilo, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerina, ácido tioacético, tiourea y alquilmercaptanos tales como *n*-butilmercaptano, *n*-hexilmercaptano o *n*-dodecilmercaptano.

30 Son ejemplos de reguladores bifuncionales que contienen dos átomos de azufre en forma unida tioles bifuncionales tales como, por ejemplo, ácido dimercaptopropanosulfónico (sal sódica), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetano, dimercaptopropano, dimercaptoetanol, dimercaptopentano, dimercaptohexano, etilenglicol-bistioglicolatos y bis-tioglicolato de butanodiol. Son ejemplos de reguladores polifuncionales compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma unida. Son ejemplos de esto mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.

35 De forma particularmente preferente en el caso de que se use el regulador al mismo tiempo como disolvente se emplean como reguladores alcoholes y halogenuros de alquilo.

Todos los reguladores mencionados se pueden emplear en solitario o en combinación entre sí.

El regulador se puede emplear como tal o disuelto en un disolvente. En general se emplea el regulador disuelto en un disolvente adecuado para poder dosificar así el mismo con mayor exactitud. Son disolventes adecuados los mencionados a continuación para la polimerización.

40 Iniciador

45 Como sistema iniciador se consideran fundamentalmente todos los iniciadores conocidos para la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados. En este caso se trata, por norma general, de iniciadores a base de peróxidos orgánicos o inorgánicos, de iniciadores azo o de los denominados sistemas de iniciador redox. La cantidad de iniciador habitualmente es del 0,1 al 20 % en peso, en particular del 0,2 al 10 % en peso y en especial del 0,5 al 7 % en peso en relación con la cantidad total de los monómeros que se tienen que polimerizar. A este respecto se trata especialmente de iniciadores térmicos con una semivida adecuada a la temperatura de polimerización.

A continuación están indicados ejemplos de iniciadores de polimerización adecuados:

- 50 - compuestos peroxídicos: a esto pertenecen, por ejemplo, peróxidos e hidroperóxidos orgánicos tales como peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroxi-isobutirato de *terc*-butilo, peróxido de caproilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-*terc*-butilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de *terc*-amilo, peroxiacetato de *terc*-butilo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxioctoato de *terc*-butilo, peroxi-neodecanoato de *terc*-butilo, peroxi-pivalato de *terc*-amilo, peroxi-pivalato de *terc*-butilo, peroxi-dicarbonato de diisopropilo, peroxi-dicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dicumilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo; peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, ácido peroxodisulfúrico y sus sales tales

como peroxodisulfato de amonio, sodio y potasio;

- compuestos azo tales como 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilenisobutiroamidina) 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilenisobutiroamidina), 2,2'-azobis(2-metilpropioamidina), *N*-(3-hidroxi-1,1-bis-hidroximetilpropil)-2-[1-(3-hidroxi-1,1-bis-hidroximetil-propilcarbamoil)-1-metil-etilazo]-2-metil-propionamida así como *N*-(1-etil-3-hidroxipropil)-2-[1-(1-etil-3-hidroxipropilcarbamoil)-1-metil-etilazo]-2-metil-propionamida; 2,2'-azobis(2-ciano-2-butano), isobutirato de dimetil-2,2'-azobisdimetilo, ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico), 1,1'-azobis(ciclohexancarbanitrilo), 2-(*terc*-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-hidroxietil]-propionamida, diclorhidrato de 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilen-isobutiramidin), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilen-isobutiramina), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 2,2'-azobis(isobutiramida)-anhidrato, 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 2,2'-azo-bis(2-metilpropano)
- iniciadores redox: por esto se entiende sistemas iniciadores que contienen un oxidante, por ejemplo una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de *terc*-butilo y un reductor. Como reductores contienen preferentemente un compuesto de azufre que está seleccionado en particular entre hidrogenosulfito sódico, hidroximetanosulfonato sódico y el producto de adición de hidrogenosulfito en acetona. Otros reductores adecuados son compuestos que contienen nitrógeno y fósforo tales como ácido fosfónico, hipofosfitos y fosfinatos, di-*terc*-butilhiponitrilo y dicumilhiponitrilo así como hidrazina o hidrazina hidrato y ácido ascórbico. Además, los sistemas iniciadores redox pueden contener una adición de reducidas cantidades de sales de metal redox tales como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso tales como, por ejemplo, el sistema iniciador redox ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato sódico.

Los iniciadores que se han mencionado anteriormente se pueden emplear también en combinaciones discrecionales.

Los iniciadores se pueden emplear como tales o disueltos en un disolvente. Preferentemente se emplean los iniciadores disueltos en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son los mencionados a continuación para la polimerización.

Disolventes y disolventes reguladores o disolventes que actúan como regulador

- La preparación de los polímeros mediante polimerización en solución por radicales se puede realizar en medio acuoso, en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes. Son ejemplos de disolventes orgánicos alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol e isopropanol, disolventes apróticos dipolares, por ejemplo, *N*-alquilactamas tales como *N*-metilpirrolidona (NMP), *N*-etilpirrolidona, además dimetilsulfóxido (DMSO), *N,N*-dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos tales como *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, además hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos tales como compuestos alquilaromáticos, hexano, benceno, tolueno o xileno que pueden estar halogenados así como mezclas de los mismos. Son disolventes preferentes agua, isopropanol, metanol, tolueno, DMF y NMP así como sus mezclas.

En una forma de realización preferente se realiza la reacción en un medio acuoso de polimerización. Por un medio acuoso de polimerización se entiende agua así como mezclas de agua con uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua. La parte de disolventes orgánicos miscibles con agua típicamente no superará el 50 % en volumen, en particular el 20 % en volumen y especialmente el 10 % en volumen en relación con la cantidad total de agua y de disolvente orgánico. Son ejemplos de disolventes orgánicos miscibles con agua alcanos C₁-C₄ tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, éteres cíclicos tales como dioxano y tetrahidrofurano así como carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno (2-oxo-1,3-dioxolano) y carbonato de propileno (2-oxo-1,3-dioxano). El agua es un medio acuoso de polimerización preferente.

La polimerización se lleva a cabo en la forma de realización preferente preferentemente a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 180 °C, en particular a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 150 °C y, de forma particularmente preferente, en un intervalo de 60 °C a 110 °C.

En otra forma de realización preferente se realiza la reacción en un medio orgánico/acuoso de polimerización. Por un medio orgánico/acuoso de polimerización se entiende mezclas de agua con uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua. La parte de disolventes orgánicos miscibles con agua típicamente se encontrará por encima del 50 % en volumen y en particular por encima del 70 % en volumen con respecto a la cantidad total de agua y de disolvente orgánico.

En esta forma de realización preferente, la polimerización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 200 °C, más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 70 °C a 180 °C y en particular a una temperatura en el intervalo de 90 °C a 150 °C.

La polimerización se realiza habitualmente a presión atmosférica, sin embargo se puede desarrollar también con presión reducida o aumentada. Un intervalo de presión adecuado se encuentra entre 0,5 y 50 bar y preferentemente entre 1 y 25 bar. El límite inferior del intervalo de presión a este respecto por norma general está establecido por la respectiva presión de ebullición a la correspondiente temperatura de funcionamiento o reacción.

- 5 El tiempo de permanencia en la zona de reacción para la polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo de 5 s a 30 min, de forma particularmente preferente en el intervalo de 10 s a 15 min y en particular en el intervalo de 1 min a 10 min.

- 10 La descarga de la reacción se puede someter a un tratamiento posterior que está seleccionado, por ejemplo, entre polimerización posterior, desodorización, neutralización, una aditivación distinta de esto y combinaciones de los mismos. Esta etapa posterior se puede realizar de forma discontinua o continua. Se prefiere la realización continua de la polimerización posterior, desodorización, neutralización y/o una aditivación distinta de esto.

- 15 Para la consecución de polímeros en la medida posible puros con un reducido contenido de monómero residual, a la polimerización (polimerización principal) puede seguir una etapa de polimerización posterior. La polimerización posterior se puede realizar en presencia del mismo sistema iniciador o de otro sistema iniciador que la polimerización principal. Preferentemente se realiza la polimerización posterior al menos a la misma, preferentemente a una mayor temperatura que la polimerización principal.

En otra forma de realización de acuerdo con la invención se añade al menos un aditivo a la descarga de la reacción. Este aditivo se puede mezclar, por ejemplo, con la descarga de la reacción en una mezcladora. En el caso del aditivo se puede tratar tanto de un aditivo individual como de una mezcla de aditivos.

- 20 En una forma de realización particularmente preferente, para el tratamiento posterior se mezcla al menos un aditivo con la descarga de la reacción con empleo de una mezcladora con microestructuras. En el caso de cada uno de los aditivos se puede tratar tanto de un aditivo discrecional habitual para esta aplicación como, respectivamente, de una mezcla de aditivos habituales para esta aplicación. A esto pertenecen, por ejemplo, sustancias que ajustan el valor del pH, reductores y agentes de blanqueo tales como, por ejemplo, las sales de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfónico (por ejemplo, Rongallit® C de BASF Aktiengesellschaft), complejantes, desodorantes, saporíferos, sustancias olorosas, desinfectantes, conservantes y modificadores de la viscosidad.

- 30 Los homopolímeros obtenidos del ácido acrílico presentan preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n) según cromatografía de permeación en gel, GPC (inglés: Size Exclusion Chromatography, SEC) en medio acuoso en el intervalo de 1000 a 20000 Dalton, preferentemente en el intervalo de 1000 a 10000 Dalton y de forma particularmente preferente en el intervalo de 1000 a 8000 Dalton, siendo la relación de la masa molar promedio en peso (M_w) a la masa molar promedio en número, definida como ancho de distribución $D(=M_w/M_n)$, menor de 2,5 y preferentemente menor de 2,0.

- 35 Los copolímeros obtenidos del ácido acrílico con, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, acrilamida, metacrilamida, vinilformamida o vinilimidazol presentan un peso molecular promedio en número (M_n) según cromatografía de permeación en gel, GPC (inglés: Size Exclusion Chromatography, SEC) en medio acuoso en el intervalo de 1000 a 100000 Dalton y preferentemente en el intervalo de 3000 a 60.000 Dalton, siendo la relación de la masa molar promedio en peso (M_w) a la masa molar promedio en número, definida como ancho de distribución $D(=M_w/M_n)$, menor de 10 y preferentemente menor de 5.

- 40 Si durante la preparación de los polímeros se emplea un disolvente orgánico, el mismo se puede retirar mediante procedimientos habituales conocidos por el experto, por ejemplo, mediante destilación o evaporación a presión reducida.

- 45 Las composiciones de polímero líquidas obtenidas se pueden transformar mediante distintos procedimientos de secado, tales como, por ejemplo, secado por pulverización, pulverización en lecho fluidizado, secado con cilindros o liofilización en forma de polvo. Preferentemente se emplea el secado por pulverización. Los polvos secos de polímero obtenidos de este modo se pueden convertir ventajosamente mediante disolución en un disolvente adecuado de nuevo en una solución polimerizada. Los polímeros insolubles en medios acuosos se pueden convertir por norma general mediante (re)dispersión en una dispersión acuosa. Los copolímeros en forma de polvo tienen la ventaja de una mejor capacidad de almacenamiento, una posibilidad de transporte más sencilla y por norma general muestran una menor tendencia a la contaminación por gérmenes.

- 50 Un dispositivo para la preparación continua de polímeros comprende:

- al menos tres recipientes de disposición para sustancias de partida líquidas, comprendiendo las sustancias de partida al menos una sustancia de partida que contiene monómero, al menos una sustancia de partida que contiene iniciador y al menos una sustancia de partida que contiene un regulador de la polimerización,
- respectivamente un suministro para las corrientes líquidas de los al menos tres recipientes de disposición,

- una o varias mezcladoras conectadas una detrás de otra a la que o a las que se suministran las corrientes líquidas y en las que se mezclan con obtención de una mezcla de reacción, estando equipada al menos la última mezcladora en dirección de corriente delante de la entrada en la zona o las zonas de reacción con microestructuras,

5 - al menos una zona de reacción y

- un recipiente de descarga que está provisto dado el caso de uno o varios dispositivos de adición y/o mezcla.

Las mezcladoras adecuadas son conocidas por el estado de la técnica. A este respecto se puede tratar en principio de mezcladoras con o sin microestructuras, siempre que se cumplan las condiciones que se han definido al principio. Son mezcladoras adecuadas sin microestructuras, que en el marco de la presente invención se denominan también
10 mezcladoras "habituales" o "convencionales", todas las mezcladoras adecuadas para la mezcla continua de líquidos y conocidas suficientemente por el experto. Se seleccionan de forma correspondiente a los requisitos en cuanto a la técnica del procedimiento.

15 Las mezcladoras convencionales se diferencian de mezcladoras con microestructuras por su dimensión característica. Por la dimensión característica de un equipo atravesado mediante flujo, por ejemplo, de una mezcladora, se entiende en el marco de la presente invención la menor extensión perpendicular a la dirección del flujo. La dimensión característica de una micromezcladora es claramente menor que la de una mezcladora convencional (por ejemplo, al menos el factor 10 o al menos el factor 100 o al menos el factor 1000) y se encuentra habitualmente en el intervalo de micrométrico a milimétrico.

20 Las mezcladoras convencionales presentan una dimensión característica en el intervalo relevante para la mezcla de más de 10 mm, las mezcladoras con microestructuras por el contrario de como máximo 10 mm. La dimensión característica de una mezcladora usada de acuerdo con la invención con microestructuras se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 μm a 10000 μm , de forma particularmente preferente en el intervalo de 10 μm a 5000 μm y en particular en el intervalo de 25 μm a 4000 μm . La dimensión característica óptima resulta en este caso a partir de los requisitos a la calidad de la mezcla y la vulnerabilidad a obturación del dispositivo de mezcla. Las
25 mezcladoras con microestructuras se denominan también micromezcladoras.

Son ejemplos de mezcladoras adecuadas sin microestructuras tanto las mezcladoras dinámicas convencionales, tales como, por ejemplo, bombas de mezcla y reactores de agitación atravesados de forma continua, como dispositivos de mezcla incluidos en conducciones tubulares tales como, por ejemplo, chapas deflectoras, placas perforadas, mezcladoras de chorro, piezas en T y en Y así como mezcladoras estáticas.

30 Son ejemplos de micromezcladoras adecuadas:

I mezcladoras estáticas

1. mezcladora de difusión laminar

- a) mezcladoras "caótico-laminares", tales como por ejemplo mezcladoras en T, mezcladoras en Y o
35 mezcladoras de ciclón
- b) mezcladoras de multilaminación o mezcladoras interdigitales

2. mezcladoras de difusión laminar con mezcla transversal convectiva, tales como por ejemplo canales de mezcla moldeados o canales con estructuras secundarias

3. mezcladoras de división-recombinación, tales como mezcladoras de oruga

II mezcladoras dinámicas, tales como por ejemplo bombas de mezcla

40 III combinaciones de las mismas;

satisfaciendo las mismas evidentemente las condiciones que se han mencionado anteriormente para las dimensiones características.

En una forma de realización adecuada se emplean mezcladoras con microestructuras que presentan al menos un canal de mezcla. La mezcla se puede realizar de forma laminar, caótico-laminar o turbulenta.

45 A continuación se explican con más detalle las micromezcladoras preferentes de acuerdo con la invención.

En las mezcladoras de difusión laminares se realiza el entremezclado de subcorrientes del fluido que en una microestructura se ha extendido en abanico en múltiples láminas de flujo microscópicamente pequeñas con un espesor en el intervalo de 10 a 2000 μm , especialmente de 20 a 1000 μm y particularmente de 40 a 500 μm , exclusivamente mediante difusión molecular perpendicularmente con respecto a la dirección de flujo principal. Se
50 puede realizar un diseño de la mezcladora mediante el número de Fourier $Fo = \tau/\tau_D$ que representa la relación del tiempo de permanencia en la mezcladora al tiempo de difusión entre las láminas de flujo individuales. Para el tiempo de difusión T_D se cumple a este respecto

$$T_D = \frac{s^2}{D}$$

en la que

s la mitad del espesor de lámina del flujo [m]
 D coeficiente de difusión [m²/s].

- 5 Esta relación se selecciona mayor de 1, preferentemente mayor de 2, de forma particularmente preferente mayor de 3 y en particular mayor de 4 para garantizar una mezcla molecular lo mejor posible de las corrientes de sustancia en la salida de la mezcladora.

10 Las mezcladoras de difusión laminares pueden estar realizadas como mezcladoras en T o Y sencillas o como denominadas mezcladoras multilaminación. En caso de la mezcladora en T o Y, las dos corrientes (o también más de dos) que se deben mezclar se suministran mediante una disposición en forma de T o Y a un canal individual. En este caso es determinante para el camino de difusión S_{dif} transversal el ancho del canal δ_K. Para anchos de canal típicos entre 100 μm y 1 mm resultan para líquidos tiempos de mezcla habituales en el intervalo de segundos a minutos. Si se mezclan líquidos, tal como en el presente procedimiento, entonces es ventajoso respaldar el procedimiento de mezcla adicionalmente, por ejemplo, mediante una mezcla transversal inducida por flujo.

15 En caso de mezcladoras multilaminación o mezcladoras interdigitales, las corrientes parciales que se deben mezclar en un distribuidor se reparten en una gran cantidad de microhilos de corriente y se suministran en la salida del distribuidor entonces de forma alterna en láminas al tramo de mezcla. En el caso de líquidos se consigue con las mezcladoras multilaminación clásicas tiempos de mezcla en el intervalo de segundos. Ya que esto no es suficiente para algunas aplicaciones (por ejemplo, en reacciones rápidas), el principio básico se perfeccionó en el sentido de
 20 que las láminas de flujo se enfocan de nuevo adicionalmente de manera geométrica o hidrodinámica. El enfoque geométrico se consigue mediante un estrechamiento en el tramo de mezcla. El enfoque hidrodinámico se consigue mediante dos corrientes laterales que fluyen perpendicularmente hacia la corriente principal y, de este modo, comprimen adicionalmente las láminas de flujo. Gracias al enfoque descrito se pueden realizar dimensiones laterales de las láminas de flujo de pocos micrómetros, de tal manera que se pueden mezclar incluso líquidos en el intervalo
 25 de algunos 10 ms.

30 Como mezcladora de difusión laminar con mezcla transversal convectiva se pueden emplear micromezcladoras con paredes estructuradas. En las micromezcladoras con paredes estructuradas están dispuestas estructuras secundarias (estrías o travesaños) sobre las paredes del canal. Preferentemente están dispuestos en un ángulo determinado con respecto a la dirección de corriente principal, por ejemplo en un ángulo de aproximadamente 30° a 90°. En el caso de condiciones del flujo dominadas por la inercia se configuran por ello remolinos secundarios que respaldan el procedimiento de mezcla.

35 En una realización adecuada adicional se emplea como mezcladora con microestructura una mezcladora de división-recombinación. Las mezcladoras de división-recombinación se caracterizan por pasos reiterados de separación y agrupación de corrientes. Dos regiones de una corriente de fluido no mezclada (la mayoría de las veces se parte de dos láminas del mismo tamaño) se alejan respectivamente una de otra en un paso, se distribuyen en respectivamente dos regiones nuevas y se vuelven a agrupar. Las cuatro zonas se disponen de forma alterna una al lado de otra de tal manera que se reestablece la geometría original. Por tanto, en cada uno de estos pasos se duplica paso a paso el número de láminas y por ello se divide a la mitad del espesor de la lámina y el camino de difusión.

40 Son ejemplos de mezcladoras adecuadas de división-recombinación la mezcladora de oruga de la empresa IMM y la mezcladora *caterpillar* (oruga) de la empresa BTS-Ehrfeld.

Son ejemplos de micromezcladoras dinámicas adecuadas por ejemplo microbombas de mezcla.

Son ejemplos de micromezcladoras estáticas preferentes en particular las siguientes mezcladoras de difusión laminar:

- 45 - mezcladoras "caótico-laminares", tales como por ejemplo piezas en T o Y con un diámetro capilar muy pequeño en el intervalo de 100 μm a 1500 μm y preferentemente de 100 μm a 800 μm en el punto de mezcla y mezcladora de ciclón;
 - mezcladoras multilaminación tales como, por ejemplo, las mezcladoras de placa ranurada LH2 y LH 25 o tipos mayores de la empresa Ehrfeld así como las mezcladoras interdigitales SIMM y Starlam® de la empresa IMM;
 50 - micromezcladoras según el principio de multilaminación con flujo extensional superpuesto tal como por ejemplo la mezcladora microestructurada interdigital SuperFocus SFIMM de la empresa IMM.

El dispositivo comprende de acuerdo con una forma de realización dos zonas de reacción.

En una forma de realización preferente, el dispositivo presenta al menos otro suministro para una corriente líquida que está dispuesto en el recorrido de una zona de reacción o después de una zona de reacción.

5 De forma particularmente preferente, el dispositivo presenta al menos otro suministro para una corriente de monómeros líquida que está dispuesto después de una zona de reacción y al que sigue en dirección de la corriente al menos otra zona de reacción.

Como alternativa o adicionalmente a esto se puede suministrar también otra corriente que contiene un iniciador para una post-polimerización en una zona de reacción posterior.

En particular, el dispositivo presenta al menos otro suministro para una corriente de aditivo líquida que está dispuesto después de la última zona de reacción en dirección de la corriente.

10 De forma particularmente preferente, la otra corriente líquida suministrada y la descarga de la zona de reacción, a la que sigue el suministro, se conducen a una mezcladora con microestructuras y se mezclan en su interior.

Por una zona de reacción en el sentido de la presente invención se entiende una sección de un reactor en dirección del flujo de las corrientes de sustancias líquidas en la que se desarrolla la polimerización. Una zona de reacción puede estar dispuesta dentro de una parte de un reactor, dentro de todo un reactor o dentro de dos o más reactores.

15 En una realización preferente se encuentra cada zona de reacción en un reactor independiente.

Se emplea al menos un reactor con al menos una zona de reacción microestructurada para la polimerización. El reactor con una zona de reacción microestructurada se denomina aquí y en lo sucesivo también reactor con microestructuras, reactor microestructurado o microrreactor. Los reactores microestructurados son adecuados para garantizar la homogeneidad térmica en perpendicular con respecto a la dirección del flujo. A este respecto, en principio cada elemento de volumen diferencial presenta esencialmente la misma temperatura a lo largo del respectivo corte transversal de flujo. Las máximas diferencias de temperatura admisibles en un corte transversal del flujo a este respecto dependen de las propiedades del producto deseadas. Preferentemente, la máxima diferencia de temperatura en un corte transversal de flujo asciende a menos de 40 °C, de forma particularmente preferente a menos de 20 °C y de forma muy particularmente preferente a menos de 10 °C y en particular a menos de 5 °C.

25 Los reactores y microrreactores convencionales se diferencian por su dimensión característica y en particular por la dimensión característica de su zona de reacción. Por la dimensión característica de un equipo, por ejemplo, de un reactor, en el marco de la presente invención se entiende la menor extensión perpendicular con respecto a la dirección de flujo. La dimensión característica de la zona de reacción de un microrreactor es claramente menor que la de un reactor convencional (por ejemplo, al menos un factor 10 o al menos un factor 100 o al menos un factor 1000) y habitualmente se encuentra en el intervalo de cien nanómetros a varios milímetros. Con frecuencia se encuentra en el intervalo de 1 μm a 30 mm. Por tanto, en comparación con reactores convencionales, los microrreactores en relación con los procesos que se desarrollan de transporte de calor y de sustancias muestran un comportamiento significativamente distinto. Debido a la mayor relación de superficie a volumen de reactor se posibilita, por ejemplo, un aporte o una evacuación muy buenos de calor, por lo que se pueden llevar a cabo prácticamente de forma isotérmica también reacciones muy endotérmicas o exotérmicas.

35 Los reactores convencionales presentan una dimensión característica de > 30 mm, los microrreactores, por el contrario, ≤ 30 mm. La dimensión característica de la zona de reacción del reactor con microestructuras asciende como máximo a 4 mm, por ejemplo, de 0,1 a 4 mm o preferentemente de 0,2 a 4 mm o de forma particularmente preferente de 0,4 a 4 mm y de forma aún más especial de 0,4 a 3 mm.

40 Los microrreactores que se tienen que emplear de acuerdo con la invención están seleccionados preferentemente entre reactores tubulares atemperables, cambiadores de calor de haz de tubos, cambiadores de calor de placas y reactores tubulares atemperables con tabiques. Los reactores tubulares, cambiadores de calor de haz de tubos y cambiadores de calor de placas que se tienen que emplear de acuerdo con la invención presentan como dimensiones características diámetros de tubo o capilar en el intervalo de 0,7 a 4 mm y en particular en el intervalo de 0,8 mm a 3 mm y alturas de capa y anchuras de canal en el intervalo de preferentemente 0,2 mm a 4 mm. Los reactores tubulares con tabiques que se tienen que emplear de acuerdo con la invención presentan diámetros de tubo en el intervalo de 5 mm a 500 mm, preferentemente en el intervalo de 8 mm a 200 mm y de forma particularmente preferente en el intervalo de 10 mm a 100 mm. Como alternativa se pueden emplear de acuerdo con la invención también canales planos comparables con aparatos de placas con microestructuras incluidas. Presentan alturas en el intervalo de 1 mm a 20 mm y anchuras en el intervalo de 10 mm a 1000 mm y en particular en el intervalo de 10 mm a 500 mm. Opcionalmente, los reactores tubulares pueden contener elementos de mezcla que están atravesados por canales de atemperado (tales como, por ejemplo, el tipo CSE-XR® de la empresa Fluotec, CH).

55 La dimensión característica óptima en este caso resulta de los requisitos a la anisotermia admisible de la conducción de la reacción, la máxima pérdida de presión admisible y la vulnerabilidad a obturación del reactor.

Son microrreactores particularmente preferentes:

- reactores tubulares de capilares, haces de capilares con cortes transversales de tubo de 0,7 a 4 mm, con o sin tabiques de mezcla adicionales, pudiendo envolverse mediante flujo los tubos o capilares por un medio de atemperado;
- 5 - reactores tubulares en los que el caloportador se conduce en los capilares/tubos y el producto que se tiene que atemperar se conduce alrededor de los tubos y se homogeneiza mediante tabiques (elementos de mezcla) tales como por ejemplo el tipo CSESX® de la empresa Fluitec, CH;
- reactores de placas que están estructurados como cambiadores de calor de placas con canales paralelos aislados, redes de canales o áreas que están dotadas con o sin tabiques (postes) que rompen el flujo, conduciendo las placas producto y caloportador en paralelo o en una estructura de capas que presenta de forma 10 alterna estratos de caloportador y producto, de tal manera que durante la reacción se puede asegurar la homogeneidad química y térmica; así como
- reactores con estructuras de canal "planas" que presentan solo en altura una "microdimensión" y que prácticamente pueden tener una anchura discrecional, cuyos tabiques con forma de cresta típicos evitan la configuración de un perfil de flujo y conducen a una distribución del tiempo de permanencia estrecha importante 15 para la conducción definida de la reacción y el tiempo de permanencia.

En una realización preferente de la invención se emplea al menos un reactor que presenta la característica de tiempo de permanencia de un flujo de tapón. Si en un reactor tubular está presente un flujo de tapón ("plug-flow"), entonces puede variar el estado de la mezcla de reacción (por ejemplo, temperatura, composición, etc.) en dirección de flujo, sin embargo, para cada corte transversal individual en perpendicular con respecto a la dirección del flujo, el estado de la mezcla de reacción es igual. Con ello, todos los elementos de volumen que entran en el tubo tienen el mismo tiempo de permanencia en el reactor. Visto visualmente, el líquido fluye a través del tubo como si se tratase de una alineación de tapones que se deslizan fácilmente a través del tubo. Adicionalmente, el entremezclado transversal por el transporte de sustancias intensificado en perpendicular con respecto a la dirección del flujo puede compensar el gradiente de concentración en perpendicular con respecto a la dirección del flujo.

25 A pesar del flujo la mayoría de las veces laminar a través de aparatos con microestructuras, por tanto, se puede evitar el retomezclado y se puede conseguir una distribución estrecha del tiempo de permanencia de forma similar a un tubo de flujo ideal.

El coeficiente de Bodenstein es un parámetro adimensional y describe la relación de la corriente de convección con respecto a la corriente de dispersión (por ejemplo, M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, tomo 1, 2ª edición, páginas 332 y siguientes). Por tanto, caracteriza el retomezclado dentro de un sistema.

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}}$$

con

u caudal [ms⁻¹]
 L longitud del reactor [m]
 D_{ax} coeficiente de dispersión axial [m²h⁻¹]

35 Un coeficiente de Bodenstein de cero se corresponde con el retomezclado completo en un reactor de agitación continuo ideal. Por el contrario, un coeficiente de Bodenstein infinitamente grande significa ningún retomezclado en absoluto, tal como en el flujo continuo de un tubo de flujo ideal.

En reactores capilares, el comportamiento deseado de retomezclado se puede ajustar mediante el ajuste de la relación de longitud a diámetro dependiendo de los parámetros de sustancia y el estado de flujo. Las directrices de cálculo subyacentes son conocidas por el experto (por ejemplo, M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, tomo 1, 2ª edición, páginas 339 y siguientes). Si se debe realizar un comportamiento lo más pobre en retomezclado posible, entonces preferentemente el coeficiente de Bodenstein que se ha definido anteriormente se selecciona mayor de 10, de forma particularmente preferente mayor de 20 y en particular mayor de 50. Para un coeficiente de Bodenstein de más de 100, el reactor capilar entonces posee en esencia un carácter de flujo de tapón.

45 Como materiales para las mezcladoras y los reactores que se tienen que emplear de acuerdo con la invención han resultado ventajosos aceros inoxidables austeníticos en el intervalo de bajas temperaturas, tales como 1.4541 o 1.4571, conocidos en general como V4A o como V2A, así como aceros inoxidables de los tipos US SS316 y SS317Ti. A mayores temperaturas y en condiciones corrosivas también es adecuada PEEK (polieteretercetona: plásticos termoplásticos resistentes a altas temperaturas). Pero se pueden usar también tipos de Hastelloy® más resistentes a la corrosión, vidrio o cerámica como materiales y/o revestimientos correspondientes, tales como, por ejemplo, TiN₃, Ni-PTFE, Ni-PFA o similares para las mezcladoras y los reactores que se tienen que emplear de acuerdo con la invención.

La transmisión térmica a causa del elevado coeficiente de transmisión térmica y a causa de una elevada relación de superficie a volumen de reacción está seleccionada de tal manera que aparecen en el medio de reacción divergencias de temperatura frente a la temperatura del medio de atemperado de menos de 40 °C, preferentemente de menos de 20 °C, de forma particularmente preferente de menos de 10 °C y en particular de menos de 5 °C. De este modo se puede desarrollar la reacción en condiciones esencialmente isotérmicas y, por tanto, definidas y controladas. Para realizar esto, en función de la exotermia y del tiempo de reacción característico de la reacción de polimerización se tienen que seleccionar una relación de área de intercambio térmico a volumen de reacción de más de 250 m²/m³, preferentemente mayor de 500 m²/m³, de forma particularmente preferente mayor de 1000 m²/m³ y en particular mayor de 2000 m²/m³. El coeficiente de transmisión térmica en el lado del medio de reacción a este respecto tiene que ascender a más de 50 W/m²K, preferentemente más de 100 W/m²K, de forma particularmente preferente más de 200 W/m²K y en particular más de 400 W/m²K.

Para establecer el producto de área de transmisión térmica específica en cuanto a volumen y coeficiente de transmisión térmica se puede aplicar la siguiente relación:

$$\alpha \cdot \left(\frac{A}{V} \right) = \frac{\Delta H \cdot \rho}{\Delta T \cdot \Delta t_R}$$

15 en la que

- α coeficiente de transmisión térmica [W/m²K],
- A/V área de transmisión térmica específica en cuanto al volumen [m²/m³],
- ΔH entalpía de reacción [J/kg],
- ΔT máxima divergencia de temperatura admisible en el medio de reacción [K],
- ρ densidad parcial del monómero en la mezcla de reacción [kg/m³] y
- Δt_R tiempo de reacción característico [s].

A partir de esto resulta para la zona de reacción un producto de coeficiente de transmisión térmica y área de transmisión térmica específica en cuanto al volumen de más de 12500 W/m³K, preferentemente mayor de 50000 W/m³K, de forma particularmente preferente mayor de 200000 W/m³K y en particular mayor de 800000 W/m³K.

20 El dispositivo de acuerdo con la invención se explica con más detalle a continuación mediante la Figura 1 sin limitar el mismo a esta forma de realización. Para esto se usan las siguientes referencias en la Figura 1:

- 1 recipiente de disposición
- 2 filtro (opcional)
- 3 mezcladora, opcionalmente con microestructura
- 4 recipiente de disposición
- 5 filtro (opcional)
- 6 recipiente de disposición
- 7 filtro (opcional)
- 8 mezcladora con microestructura
- 9 reactor microestructurado, atemperable
- 10 mezcladora, opcionalmente con microestructura, atemperable
- 11 reactor, opcionalmente microestructurado, atemperable
- 12 recipiente de descarga con dispositivo de agitación, atemperable

25 El dispositivo comprende dos recipientes de disposición 1 y 4 que contienen las mezclas de partida así como otro recipiente de disposición 6 para otra sustancia de partida. A través de respectivamente un suministro con equipo de transporte y filtro 2 o 5 (respectivamente opcional), los recipientes de disposición 1 y 4 están unidos con una primera mezcladora 3. La mezcladora 3 puede presentar dado el caso microestructuras. A la primera mezcladora 3 le sigue una segunda mezcladora 8 con microestructuras. El recipiente de disposición 6 está unido a través de un suministro con equipo de transporte y filtro 7 (opcional) asimismo con la segunda mezcladora 8. Las mezcladoras 3 y 8 pueden estar agrupadas dado el caso hasta dar una unidad de mezcla que, entonces, está equipada con microestructuras. A la mezcladora 8 microestructurada le sigue un reactor atemperable 9 que está equipado con una zona de reacción con microestructuras. Al reactor 9 le puede seguir una tercera mezcladora 10 y a esto de nuevo un reactor 11. Tanto la mezcladora 10 como la zona de reacción del reactor 11 son atemperables y pueden presentar dado el caso microestructuras. En el extremo del lado de salida del dispositivo se encuentra un recipiente de descarga 12 atemperable. El recipiente de descarga 12 está equipado con otra alimentación, un dispositivo de agitación y una salida.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aclarar asimismo mediante la Figura 1, sin limitar el mismo a esta forma de realización. Para esto se usan adicionalmente las siguientes referencias para las corrientes de sustancias:

- A mezcla de monómeros-disolvente

- B mezcla de iniciador-disolvente
- C regulador
- D mezcla de reacción
- E aditivos y/u otras soluciones de iniciador
- F otros aditivos
- G producto

Una mezcla de monómeros-disolvente A se conduce desde un recipiente de disposición 1 con equipos habituales de dosificación y regulación a través de un filtro 2 (opcional) a una mezcladora 3. La mezcladora 3 puede estar realizada opcionalmente como mezcladora con microestructura. Se suministra una mezcla de iniciador-disolvente B desde un recipiente de disposición 4 a través de equipos habituales de dosificación y regulación y un filtro 5 (opcional) asimismo a la mezcladora 3. En la mezcladora 3 se mezclan las dos corrientes de sustancia líquidas a temperatura ambiente.

La mezcla (A+ B) obtenida de la mezcladora 3 se conduce a una mezcladora 8. Un regulador C se suministra desde un recipiente de disposición 6 a través de equipos habituales de dosificación y regulación y un filtro 7 (opcional) asimismo a la mezcladora 8. La mezcladora 8 está realizada como mezcladora con microestructura. Ambas corrientes de sustancias se mezclan en la mezcladora 8 a temperatura ambiente hasta dar una mezcla de reacción D.

Ambos procedimientos de mezcla se pueden llevar a cabo como alternativa también conjuntamente en un dispositivo de mezcla (3+8).

A la mezcladora 3 y 8 o al dispositivo de mezcla (3+8) le sigue un reactor microestructurado 9 que es atemperable y que se hace funcionar a temperatura prácticamente constante, es decir, en esencia de forma isotérmica.

Al reactor 9 se puede posponer opcionalmente una tercera mezcladora atemperable 10 para añadir aditivos, otras soluciones de iniciador, etc. (E). La mezcladora 10 puede estar realizada dado el caso como mezcladora con microestructura.

Asimismo de forma opcional puede estar pospuesto a la tercera mezcladora 10 otro reactor atemperable 11. Este reactor 11 puede estar realizado dado el caso como reactor microestructurado.

A continuación se conduce el producto a un recipiente de descarga atemperable 12 con dispositivo de agitación opcional. Aquí se pueden añadir mediante dosificación otros aditivos, etc. (F). Del recipiente de descarga se puede retirar como producto G.

Los polímeros obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención o mediante el empleo de un dispositivo de acuerdo con la invención son adecuados de forma ventajosa para la aplicación en agentes de lavado, detergentes de vajilla, detergentes técnicos, para la dispersión de pigmentos, para el tratamiento de agua y como productos químicos de campo petrolífero.

Los polímeros obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención o mediante el empleo de un dispositivo de acuerdo con la invención además son adecuados ventajosamente como dispersantes para pigmentos. Para esto se usan preferentemente pigmentos inorgánicos tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, caolín, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de zirconio, óxido de aluminio, etc. Es particularmente preferente el carbonato cálcico molido (GCC). El fin es la preparación de suspensiones acuosas de los pigmentos que se han mencionado anteriormente (las denominadas pastas de pigmento). Para la dispersión de pigmentos, en particular de pigmentos inorgánicos, se emplean preferentemente polímeros aniónicos como dispersantes. A esto pertenecen en especial los polímeros a base de ácido poliacrílico y sus sales.

Los polímeros obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención o mediante el empleo de un dispositivo de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para la preparación de pastas de carbonato cálcico que presentan un contenido de sólidos de al menos el 70 %. Preferentemente, en estas pastas de carbonato de calcio el 95 % de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 2 μm y el 75 % de las partículas, un tamaño de partícula de menos de 1 μm . Gracias al empleo de un polímero obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención o mediante el empleo de un dispositivo de acuerdo con la invención como dispersante se realiza la dispersión o la molienda con particular eficiencia energética y se puede conseguir una distribución de tamaño uniforme de los pigmentos. Además se puede reducir la duración de la molienda y la suspensión resultante tiene una baja viscosidad. Gracias al empleo de un dispersante adecuado, la pasta de pigmento permanece estable a largo plazo, es decir, el aumento de la viscosidad con el tiempo es muy reducido.

Ventajas de la invención

Si se mezcla monómero, iniciador y regulador en una capa previa para suministrarlos conjuntamente a una zona de reacción, entonces la mezcla no es estable en almacenamiento ni siquiera a temperatura ambiente, sino que comienza a reaccionar. Una mezcla de reacción de este tipo se tiene que traspasar inmediatamente a la zona de reacción. Como alternativa se puede mantener en reserva un monómero y un iniciador de temperatura de

- descomposición correspondientemente elevada a temperatura ambiente algún tiempo conjuntamente y mezclar con esto el regulador no hasta directamente antes del inicio de la reacción. Por el contrario, por norma general, el iniciador y el regulador no se pueden premezclar, ya que por ejemplo en ciertas circunstancias pueden formar un par redox y tender a la descomposición prematura (formación de radicales), lo que reduce la actividad deseada para la polimerización hasta la ineficacia.
- 5 Ventajosamente se puede llevar a cabo según el procedimiento de acuerdo con la invención una polimerización por radicales continua a temperaturas comparativamente muy reducidas.
- La mezcla de acuerdo con la invención de los reactantes en el estado frío presenta, frente a los procedimientos del estado de la técnica, la ventaja de que la mezcla y el inicio de la reacción están completamente separados uno de otro. De este modo, el inicio de la reacción definido y el transcurso de la reacción conducido controlado en cuanto a la temperatura o de forma isotérmica de acuerdo con la invención se pueden combinar hasta dar una distribución de masa molar ventajosamente más estrecha.
- Además se puede llevar a cabo según el procedimiento de acuerdo con la invención una polimerización a temperaturas comparativamente reducidas y con tiempos de permanencia comparativamente cortos.
- 15 Para la mejor reacción de los monómeros ha resultado ser ventajoso dosificar posteriormente iniciador o añadir una base y neutralizar (parcialmente) el ácido. Gracias a la neutralización se puede acelerar mucho la reacción.
- Los polímeros obtenidos de acuerdo con la invención presentan una distribución de masa molar M_n/M_w más estrecha que en los polímeros preparados en una forma (semi-)discontinua.
- Gracias a la baja temperatura, el riesgo de corrosión de microestructuras y materiales sensibles es muy reducido.
- 20 Ya que la mezcla de las sustancias de partida tiene lugar esencialmente a temperatura ambiente, además el procedimiento es muy eficaz energéticamente.
- En la preparación de determinados copolímeros, el procedimiento en función de la relación de reactividad de los parámetros de copolimerización resultantes conduce a una composición de polímero uniforme o que cambia a lo largo del transcurso de la reacción. Esto se puede compensar al menos parcialmente mediante una dosificación posterior dirigida de componentes correspondientes.
- 25 La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo de procedimiento 1:

30 Una solución acuosa de ácido acrílico (50 % en peso) se mezcló de manera uniforme con una solución acuosa de persulfato sódico (2 % en peso) mediante una micromezcladora y a continuación se mezcló de manera uniforme con una solución acuosa de 2-mercaptoetanol (10 % en peso) mediante una segunda micromezcladora a temperatura ambiente. La solución de reacción preparada se bombeó a través de respectivamente un capilar de reacción precalentado atemperado en un baño de aceite con un caudal constante presentando los capilares de reacción diferentes temperaturas; materiales, diámetros y longitudes de acuerdo con la Tabla 1 (todas las alimentaciones mediante bombas de laboratorio de HPLC, empresa Bischoff).

35

En el Ejemplo 4 se usó, divergiendo de esto, una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato sódico y una solución acuosa al 50 % en peso de 2-mercaptoetanol.

40 En el Ejemplo 5 se usaron, divergiendo de esto, una solución acuosa al 3 % en peso de diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (obtenible, por ejemplo, con la denominación VA044 en Wako Specialty Chemicals, JP) y una solución acuosa al 20 % en peso de 2-mercaptoetanol.

Tabla 1

| Ej. | Material | ∅ interno [mm] | Longitud [m] | Caudal [g/h] | Iniciador [% en peso] ²⁾ | Regulador [% en peso] ²⁾ | Temperatura [°C] |
|-----|-------------------------|----------------------|--------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1 | Acero inoxidable 1.4571 | 1,0 | 6,4 | 220 | 1 | 5,0 | 130 |
| 2 | Aleación 2.4610 | 0,8 | 10,0 | 220 | 1 | 5,0 | 130 |
| 3 | PEEK | 0,8 | 10,0 | 700 | 1 | 2,7 | 100 |
| 4 | 1.4571 | 1,5x12 ^{*)} | 2,0 | 700 | 2 | 5,0 | 80 |
| 5 | 1.4571 | 3 | 10 | 562 | 0,5 | 4,0 | 80 |

²⁾: % en peso en relación con el monómero

^{*)}: corte transversal rectangular

Los datos analíticos del ácido poliacrílico preparado en la forma de proceder de acuerdo con la invención según el Ejemplo de procedimiento 1 de los Ejemplos 1 a 5 están enumerados en la Tabla 2.

Tabla 2

| Ej. | CS [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | IPD M _w /M _n | AA residual [ppm] | Aspecto |
|-----|--------|------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| 1 | 40 | 2900 | 5800 | 2,0 | | incoloro, claro, viscoso |
| 2 | 40 | 2500 | 5500 | 2,2 | | incoloro, claro, viscoso |
| 3 | 35 | 4900 | 11500 | 2,3 | | incoloro, claro, viscoso |
| 4 | 40 | 3500 | 6600 | 1,9 | 230 | incoloro, claro, viscoso |
| 5 | 40 | 3400 | 6900 | 2,0 | <20 | incoloro, claro, viscoso |

5 **Ejemplo de procedimiento 2:**

La solución acuosa de ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (35:15 % en peso) se suministró a una micromezcladora de forma continua y de manera uniforme con una solución acuosa de persulfato sódico (4 % en peso), se mezcló en su interior y a continuación se mezcló de manera uniforme con una solución acuosa de hipofosfito sódico (10 % en peso) en una segunda micromezcladora a temperatura ambiente. La solución de reacción producida se bombeó a través de un capilar de reacción atemperado en un baño de aceite de manera continua con un caudal definido, presentando los capilares de reacción diferentes temperaturas, materiales, diámetros y longitudes de acuerdo con la Tabla 3.

Tabelle 3

| Ej. | Material | ∅ interno [mm] ¹⁾ | Longitud [m] ¹⁾ | Caudal [g/h] | Iniciador [% en peso] ²⁾ | Regulador [% en peso] ²⁾ | Temperatura [°C] |
|-----|---------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1 | Acero inoxidable 1.4571 | 1,6 + 3,0 | 10+10 | 730 | 2 | 5 | 80 |
| 2 | Acero inoxidable 1.45711. | 1,6 + 3,0 | 10+10 | 830 | 2 | 5 | 80 |

¹⁾ x+y significa: en el primer capilar, el diámetro interno ascendía a x mm o la longitud a x m y en el segundo capilar directamente posterior el diámetro interno ascendía a y mm o la longitud a y m.

²⁾: % en peso en relación con el monómero

15 El copolímero preparado según la forma de proceder de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 y 2 mediante el Ejemplo de procedimiento 2 presentaba datos analíticos que están enumerados en la Tabla 4.

Tabla 4

| Ejemplo | CS [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | IPD M _w /M _n | AA residual [ppm] | Aspecto |
|---------|--------|------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------------|---------|
| 1 | 40 | 25000 | 230000 | 9,2 | 1200 | |
| 2 | 40 | 9000 | 38900 | 4,3 | <20 | |

Ejemplo de aplicación:

20 Molienda de carbonato cálcico

El fin es la preparación de pastas de alta concentración de carbonato cálcico en agua con un tamaño de partícula lo más pequeño posible que tengan la menor viscosidad posible a lo largo de un periodo de tiempo largo.

Aparatos usados:

25 Dispermat AE (empresa VMA Getzmann), disco de molienda doble DMS 70, perlas de óxido de Zirconio, recipiente de doble pared atemperable (contenido 1 litro), perlas de vidrio con diámetro aproximadamente 1 mm; Determinación del tamaño de partícula con Horiba LA 920; Medición de la viscosidad con viscosímetro Brookfield DS

Realización de los ensayos de molienda:

5 Se mezclan 300 g de polvo de carbonato cálcico (diámetro de partícula medio 10 μm) con 711 g de perlas de vidrio y se cargan en seco en el recipiente de doble pared con disco de molienda descendido. A continuación se añade una solución acuosa del polímero que se tiene que examinar (aproximadamente 45 ml) y se mezcla con velocidad de giro lenta con ello de manera uniforme. La cantidad de polímero se calcula de tal manera que la concentración del polímero (sólido) en relación con el carbonato cálcico (sólido) asciende al 1,0 % en peso. Si la masa es homogénea, la velocidad de giro aumenta a 4000 rpm y se muele durante 110 minutos. Durante este tiempo es necesario añadir paso a paso aproximadamente 100 ml de agua para garantizar un buen entremezclado y fluidez. El recipiente de doble pared es atravesado durante el ensayo con agua de refrigeración fría a 5 °C para reducir el calentamiento debido a la fricción del producto de molienda. Después de la finalización de la molienda se separan las perlas de vidrio a través de un tejido de filtro de 780 micrómetros y se recoge la pasta producida. Ahora se ajustan todas las pastas que se tienen que examinar a un contenido de sólidos unitario del 73,0 % (mediante adición de agua o mediante evaporación de agua). Después del ajuste de la concentración se dejan reposar durante una noche las muestras para alcanzar el equilibrio. Al día siguiente se agitan durante 1 minuto con un agitador Ultraturrax (12000 rpm). Este es el punto de inicio de la determinación de la viscosidad. Se determina la viscosidad de la pasta inmediatamente, después de una hora, después de 24 horas y después de 1 semana. El tamaño de partícula se establece mediante dispersión de luz.

Los polímeros convencionales 1 y 2 son homopolímeros del ácido acrílico y se prepararon en el procedimiento semidiscontinuo clásico.

20 Todos los polímeros examinados estaban presentes completamente neutralizados (pH = 8) como solución acuosa de la sal sódica.

Tabla 5: polímeros examinados

| Ejemplo | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | IPD M _w /M _n |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Polímero convencional 1 | 2.800 | 6.900 | 2,5 |
| Polímero convencional 2 | 1.450 | 2.570 | 1,8 |
| Polímero de acuerdo con la invención (Tabla 2, Ejemplo 5) | 3400 | 6900 | 2,0 |

Tabla 6: viscosidad de la pasta frente al tiempo de almacenamiento

| | Contenido de sólido Pasta [%] | Proporción de tamaño de partícula [%] | | Viscosidad [mPas] | | | |
|---|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|
| | | <1 μm | <2 μm | inmediatamente | después de 1 h | después de 24 h | después de 168 h |
| Polímero convencional 1 | 73,0 | 82 | 93 | 216 | 908 | 1206 | 1405 |
| Polímero convencional 2 | 73,0 | 82 | 90 | 501 | 1300 | 1600 | 2070 |
| Polímero de acuerdo con la invención (Tabla 2, Ejemplo 5) | 73,0 | 98,2 | 100 | 242 | 393 | 564 | 982 |

25 A partir del ejemplo se ve que mediante el uso del polímero de acuerdo con la invención se pueden conseguir los menores tamaños de partícula y la menor viscosidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de un polímero mediante polimerización en solución o en masa por radicales, que comprende las siguientes etapas:
- 5 (a) facilitación de al menos dos corrientes líquidas, comprendiendo las al menos dos corrientes líquidas en cada caso uno o varios de los siguientes componentes:
- un monómero que se puede polimerizar por radicales,
 un regulador seleccionado entre disolventes que actúan como regulador y reguladores distintos de los mismos y
 un iniciador,
 10 a condición de que la corriente que contiene el iniciador no contenga también el regulador,
- (b) mezcla de las al menos dos corrientes líquidas con obtención de una mezcla de reacción, realizándose la mezcla de las corrientes líquidas al menos 20 °C por debajo de la temperatura de reacción de la siguiente polimerización y empleándose al menos una mezcladora con microestructuras y
 15 (c) polimerización por radicales de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b) en al menos una zona de reacción microestructurada con una dimensión característica de como máximo 4 mm.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, facilitándose en la etapa (a) las siguientes corrientes:
- (1) al menos una corriente líquida que contiene al menos un monómero que se puede polimerizar por radicales,
 (2) al menos una corriente líquida que contiene al menos un iniciador y
 (3) al menos una corriente líquida que contiene al menos un regulador.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, realizándose la mezcla de las corrientes líquidas en la etapa (b) en un paso en una mezcladora con microestructuras.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, realizándose la mezcla de las corrientes líquidas en la etapa (b) en varios pasos, siendo al menos la última mezcladora en la dirección del flujo antes de la entrada en la zona o en las zonas de reacción una mezcladora con microestructuras.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, realizándose la polimerización en la etapa (c) en dos o en más de dos pasos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, suministrándose entre al menos dos de los pasos de polimerización al menos una corriente adicional.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, empleándose para la polimerización como monómero un ácido carboxílico o un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturados o una mezcla de monómeros que contiene al menos un ácido carboxílico o un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturados.

Figura 1:

