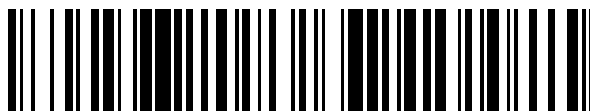


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 763**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)
C08F 6/06 (2006.01)
C08F 6/10 (2006.01)
B01F 5/06 (2006.01)
B01F 13/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2010 E 10773307 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2496611**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de poli(ácido acrílico)**

30 Prioridad:

04.11.2009 EP 09175014

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

02.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLEINER, MATTHIAS;
LOTH, WOLFGANG;
BRYM, MARKUS;
GÜTLICH-HAUK, ELKE;
URTEL, BOLETTE;
WIRSCHEM, RUTH y
DETERING, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 572 763 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de poli(ácido acrílico)

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico por medio de polimerización por radicales de ácido acrílico así como opcionalmente comonomeros solubles en agua, monoetilénicamente insaturados en medio acuoso en presencia de al menos iniciador soluble en agua y de al menos un agente regulador soluble en agua, en el que se realiza la polimerización por medio de un procedimiento continuo y en el que se separan al menos parcialmente tras la polimerización componentes de bajo peso molecular de la solución polimérica acuosa obtenida. En una forma de realización preferente de la invención se usa para el procedimiento al menos un reactor y/o una mezcladora con microestructuras.

Se conoce usar poli(ácido acrílico) o copolímeros de poli(ácido acrílico) con una masa molar relativamente baja M_n como coadyuvante de dispersión y/o coadyuvante de molienda, en particular para partículas de carbonato de calcio. Las suspensiones acuosas de carbonato de calcio se preparan habitualmente mediante molienda en húmedo de carbonato de calcio usando policarboxilatos como coadyuvantes de molienda. Tales suspensiones de carbonato de calcio se usan como cargas y pigmentos blancos en la fabricación de papel y en la industria de colorantes. Para buenas propiedades de aplicación técnica es necesario una alta fineza del pigmento molido, que debe conseguirse en un tiempo de molienda a ser posible corto. Además deben presentar las suspensiones de pigmento una buena estabilidad de almacenamiento, dado que entre el proceso de molienda y el procesamiento posterior se producen con frecuencia tiempos de exposición de varios días y las suspensiones deben permanecer de manera que puedan bombearse durante este espacio de tiempo.

El documento EP 313 483 A1 divulga el uso de homopolímeros o copolímeros de poli(ácido (met)acrílico) con un peso molecular promedio de 200 a 1.900 g/mol como coadyuvante de molienda para cal.

El documento DE 36 20 149 A1 divulga la preparación de homopolímeros o copolímeros de poli(ácido (met)acrílico) usando mercaptanos solubles en agua así como su uso como coadyuvante de dispersión. En los ejemplos se divulgan poli(ácidos acrílicos) con un peso molecular promediado en número M_n de 770 g/mol a 18.000 g/mol.

El documento US 6.395.813 B1 divulga poli(ácidos acrílicos) con fosfonato terminal con un peso molecular promediado en peso M_w de 2.000 g/mol a 5.800 g/mol.

El documento DE 103 11 617 A1 divulga el uso de poli(ácidos acrílicos) con un peso molecular promediado en peso M_w de 5.000 g/mol a 30.000 g/mol como coadyuvante para la molienda en húmedo de carbonato de calcio, presentando los poli(ácidos acrílicos) grupos terminales orgánicos que contienen azufre, que presentan al menos dos átomos de carbono.

Los documentos US 4.509.987 y US 5.317.053 divulgan dispersiones de partículas de carbonato de calcio con un tamaño de partícula inferior a 2 μm en agua. Como coadyuvante de dispersión se usa un copolímero de AMPS y al menos un 25 % en peso de ácido acrílico con un peso molecular de 1.000 a 20.000 g/mol.

Se conoce también preparar poli(ácido acrílico) para su uso como coadyuvante de dispersión por medio de procedimientos para la polimerización por radicales controlada, tal como se describe por ejemplo por J. Loiseau *et al.*, *Macromolecules* 2003, 36, 3066-3077. Los poli(ácidos acrílicos) de este tipo presentan un mejor comportamiento de dispersión que el poli(ácido acrílico) preparado según procedimientos convencionales.

El documento US 2004/0097674 así como nuestra solicitud más antigua EP 2 182 011 A1 describen homopolímeros o copolímeros de poli(ácido acrílico) que pueden prepararse por medio de polimerización RAFT (*reversible addition fragmentation transfer*, transferencia por adición-fragmentación reversible). Es desventajoso en la polimerización RAFT para la preparación de soluciones acuosas de poli(ácido acrílico) con pesos moleculares comparativamente bajos por un lado el precio comparativamente alto de los coadyuvantes de RAFT usados para la polimerización, dado que los coadyuvantes de RAFT no son catalizadores, sino que se incorporan de manera estequiométrica en la molécula de polímero. Un peso molecular comparativamente bajo significa por tanto inevitablemente que debe usarse el coadyuvante de RAFT en cantidades comparativamente altas, dado el caso varios porcentajes en peso con respecto al ácido acrílico. Además, los coadyuvantes de RAFT que contienen azufre confieren a la solución de poli(ácido acrílico) un mal olor no aceptable. Los grupos RAFT deben desactivarse por tanto antes del uso en otra etapa de procedimiento. Esto puede realizarse por ejemplo mediante reacción costosa y de altos costes con aminas o mediante oxidación con peróxido de hidrógeno u ozono.

Existe por tanto ahora como antes la necesidad de un procedimiento de preparación económico para poli(ácido acrílico) con peso molecular bajo, que presentara buenas propiedades como coadyuvante de dispersión.

Las soluciones poliméricas acuosas o dispersiones pueden contener tras su preparación mediante polimerización por radicales además del polímero deseado una proporción indeseada de componentes orgánicos, que llaman la atención por un olor intenso o son indeseables desde el punto de vista material, por ejemplo porque son tóxicos o perjudiciales para la salud, o también porque interfieren en la aplicación pretendida. En el caso de componentes de

este tipo puede tratarse de agentes reguladores usados, por ejemplo mercaptanos. Los componentes de este tipo se separan por tanto habitualmente antes del uso de las soluciones poliméricas o dispersiones.

Se conoce someter las soluciones poliméricas o dispersiones para la separación de partes constituyentes de bajo peso molecular, volátiles de este tipo, que eventualmente pueden tener como consecuencia un olor no aceptable, a un tratamiento posterior para la desodorización. Según esto puede tratarse de una desodorización química, en la que se hacen reaccionar las partes constituyentes perturbadoras de manera química, por ejemplo con agentes oxidantes. Sin embargo puede tratarse también de una desodorización física, en la que se separan las partes constituyentes volátiles por medio de procedimientos físicos. Los procedimientos físicos conocidos por el experto comprenden destilación con vapor, tal como se describe por ejemplo por los documentos DE 1 248 943, DE 196 21 027 A1, DE 197 16 373 A1 o EP 967 232 A1, o ultrafiltración, tal como se divulga por ejemplo por los documentos US 5.055.197 o EP 1 024 150 A1.

El documento EP 097 495 A1 divulga un procedimiento continuo para la preparación de polímeros solubles en agua, que contienen al menos un 70 % de ácido acrílico usando un reactor que presenta un circuito cerrado. En el circuito está conectada una mezcladora, en la que se mezclan el monómero, el iniciador y el agente regulador con la mezcla circulante que contiene polímero soluble en agua. La mezcla fluye a través de un intercambiador de calor y se polimeriza. Tras la polimerización se extrae del circuito una parte de la solución polimérica formada, y la solución polimérica que queda en el circuito fluye en el circuito posteriormente hacia la mezcladora ya mencionada, en la que a la solución polimérica circulante se dosifican de nuevo el monómero, el iniciador y el agente regulador.

El documento EP 1 500 666 A2 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros mediante polimerización por precipitación o en solución usando polimercaptopolioles C₄-C₆. Se describe la polimerización en un disolvente acuoso, en particular de ácido (met)acrílico. La polimerización se realiza en un reactor convencional con agitador.

Nuestra solicitud más antigua WO 2009/133 186 A1 divulga un procedimiento para la preparación continua de polímeros mediante polimerización por radicales, en el que se usa un reactor en el que la zona de reacción así como la zona de mezclado presentan microestructuras. Para la polimerización se usan al menos un monómero que puede polimerizarse por radicales, un iniciador así como un agente regulador. La descarga de la reacción puede someterse a un tratamiento posterior, tal como por ejemplo polimerización posterior, desodorización o neutralización. Los ejemplos divulgan la aplicación del procedimiento para la preparación de poli(ácido acrílico) con un peso molecular promediado en número M_n de 2.900 g/mol a 4.900 g/mol y un polidispersidad M_w / M_n de 1,9 a 2,3 así como su uso para la preparación de dispersiones de carbonato de calcio.

El objetivo de la invención era proporcionar un procedimiento mejorado y económico para la preparación de soluciones acuosas de poli(ácido acrílico) para su uso como coadyuvantes para dispersiones de partículas de carbonato de calcio.

De manera correspondiente a esto se refiere la invención a un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico por medio de polimerización por radicales de ácido acrílico así como opcionalmente comonómeros solubles en agua, monoetilénicamente insaturados en medio acuoso en presencia de al menos un iniciador soluble en agua y de al menos un agente regulador soluble en agua, en el que

- la cantidad de ácido acrílico asciende al menos al 50 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros juntos y
- la masa molar promediada en número M_n del homopolímero o copolímero asciende a de 1.000 g/mol a 20.000 g/mol,

y en el que se realiza la polimerización por medio de un procedimiento continuo que comprende al menos las siguientes etapas:

(la) dosificar de manera continua los productos de partida así como agua en una unidad de mezclado, que comprende al menos una mezcladora con microestructuras, encontrándose la dimensión característica de la mezcladora (la extensión más pequeña perpendicular a la dirección de flujo) en el intervalo de 1 μm a 1.000 μm, y mezclar los productos de partida en la unidad de mezclado a una temperatura T_M, así como

(lb) polimerizar por radicales de manera continua, conduciéndose la mezcla de reacción acuosa obtenida a través de al menos una zona de reacción con microestructuras, encontrándose la dimensión característica de la zona de reacción (la extensión más pequeña perpendicular a la dirección de flujo) en el intervalo de 0,1 μm a 30 μm y regulándose la temperatura de la zona de reacción por un medio de regulación de la temperatura a una temperatura T_{objetivo} en el intervalo de 10 °C a 200 °C, calentándose la mezcla de reacción en una primera zona (observada en la dirección de flujo) de la zona de reacción, y ascendiendo tras recorrer la zona de calentamiento la diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura T_{objetivo} y la verdadera temperatura T_R en cualquier punto de la zona de reacción tras la zona de calentamiento en cuestión a |T_R-T_{objetivo}| ≤ 50 K, con la condición de que T_{objetivo} es mayor que la temperatura de mezclado T_M,

y en el que se separa al menos parcialmente tras la polimerización en otra etapa de procedimiento (II) componentes de bajo peso molecular con una masa molar M_n ≤ 1000 g/mol de la solución polimérica acuosa obtenida.

Preferentemente es T_{objetivo} al menos 10 K mayor que T_M .

5 En el caso de los componentes de bajo peso molecular que van a separarse se trata en particular de los restos del agente regulador, restos de los monómeros y oligómeros de ácido acrílico así como eventualmente otros monómeros. En una forma de realización preferente de la invención se realiza la separación de componentes de bajo peso molecular de la solución polimérica acuosa por medio de destilación con vapor de agua o ultrafiltración.

10 Sorprendentemente se encontró que la combinación de una preparación continua del poli(ácido acrílico) con la separación de componentes de bajo peso molecular no sólo reduce claramente el olor de la solución polimérica acuosa, sino que además se obtienen homopolímeros o copolímeros de poli(ácido acrílico), que presentan propiedades claramente mejores en el uso para la preparación de suspensiones de pigmentos inorgánicos, preferentemente suspensiones de carbonato de calcio. Con los homopolímeros o copolímeros de poli(ácido acrílico) preparados de acuerdo con la invención pueden obtenerse suspensiones de pigmento, en particular suspensiones de carbonato de calcio que presentan una viscosidad claramente más baja que en caso del uso de poli(ácidos acrílicos), en los que los componentes volátiles se descomponen usando agentes oxidantes, permaneciendo sin embargo los productos oxidados en la solución polimérica.

15 Lista de las figuras:

Figura 1: representación esquemática de un aparato preferente para la realización del procedimiento

Figura 2: representación esquemática de un desarrollo típico de la temperatura de reacción T_R en el interior de la zona de reacción

20 Figura 3: representación esquemática de un desarrollo típico de la temperatura de reacción T_R en el interior de la zona de reacción durante la dosificación de un componente adicional en la zona de reacción

Con respecto a la invención ha de detallarse en particular lo siguiente:

25 el procedimiento de acuerdo con la invención comprende al menos dos etapas de procedimiento. En una primera etapa de procedimiento (I) se polimeriza por radicales el ácido acrílico así como eventualmente otros comonómeros solubles en agua por medio de un procedimiento continuo, comprendiendo la etapa de procedimiento (I) al menos dos etapas parciales (Ia) y (Ib), concretamente el mezclado de los materiales de partida así como la polimerización. En otra etapa de procedimiento, continua o discontinua (II) se separan al menos parcialmente componentes de bajo peso molecular de la solución obtenida de los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico. Lógicamente, el procedimiento puede comprender opcionalmente aún otras etapas de procedimiento o etapas parciales.

Materiales de partida usados:

30 La polimerización del ácido acrílico así como eventualmente otros copolímeros se realiza en medio acuoso.

35 Los términos "solución acuosa" o "medio acuoso" en el sentido de esta invención deben significar que en el caso de los disolventes usados se trata esencialmente de agua. Esto no excluye la presencia de bajas cantidades de otros disolventes miscibles con agua. En el caso de otros disolventes puede tratarse por ejemplo de alcoholes tales como metanol, etanol o propanol. La cantidad de agua debía ascender sin embargo en caso normal al menos al 80 % en peso, preferentemente al menos al 90 % en peso y de manera especialmente preferente al menos al 95 % en peso, con respecto a la suma de todos los disolventes juntos. De manera especialmente preferente se usa como disolvente exclusivamente agua. Este modo de procedimiento no excluye sin embargo que puedan estar presentes no obstante tras la polimerización una cantidad baja de alcoholes debido a reacciones secundarias en el medio acuoso.

40 De acuerdo con la invención pueden usarse además de ácido acrílico opcionalmente otros comonómeros solubles en agua, monoetilénicamente insaturados para la síntesis de los polímeros, ascendiendo la cantidad de ácido acrílico al menos al 50 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros juntos, preferentemente al menos al 80 % en peso, de manera especialmente preferente al 95 % en peso y de manera muy especialmente preferente se usa exclusivamente ácido acrílico como monómero.

45 Mediante el uso de comonómeros pueden modificarse las propiedades de los polímeros de ácido acrílico. Ejemplos de comonómeros monoetilénicamente insaturados adecuados comprenden otros monómeros con grupos ácidos, tales como por ejemplo ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico o anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acril-amido-2-metil-propanosulfónico (AMPS), derivados de ácido (met)acrílico solubles en agua, tales como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilamida, vinilformamida, (3-metacrililoiloxi)-propanosulfonato alcalino, acrilato de dimetilaminooxetilo, cloruro de 2-acrililoiloxi-etil-trimetilamonio, metacrilato de dimetilamino o (met)acrilato de polietilenglicolmetiléter.

50 Pueden usarse ácido acrílico así como eventualmente comonómeros ácidos como ácidos libres o también de manera completa o parcialmente neutralizada.

- De acuerdo con la invención se realiza la polimerización por radicales en presencia de al menos un agente regulador soluble en agua. El experto conoce agentes reguladores adecuados para la polimerización por radicales y éste encuentra una elección deseada dependiendo de las propiedades deseadas de los homopolímeros o copolímeros de poli(ácido acrílico). El término "soluble en agua" significa en este contexto que el agente regulador debe ser soluble en agua al menos a la concentración de uso deseada. Lógicamente pueden usarse también mezclas de dos o varios agentes reguladores.
- Los agentes reguladores se usan preferentemente en una cantidad del 0,05 % al 25 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización.
- Preferentemente, en el caso de los agentes reguladores solubles en agua se trata de agentes reguladores que contienen azufre o que contienen fósforo solubles en agua, en particular de mercaptanos o hipofosfitos, especialmente de agentes reguladores que contienen azufre solubles en agua.
- Los compuestos de este tipo son por ejemplo hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitos inorgánicos o sulfuros, disulfuros, polisulfuros, sulfóxidos y sulfonas orgánicos. A esto pertenecen sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, tioglicol, etiltioetanol, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-n-hexilo, disulfuro de diacetilo, sulfuro de dietanol, trisulfuro de di-t-butilo, dimetilsulfóxido, sulfuro de dialquilo, disulfuro de dialquilo y/o sulfuro de diarilo.
- Se prefieren como agentes reguladores mercaptanos mono-, bi- y polifuncionales, mercaptoalcoholes y/o ácidos mercaptocarboxílicos. Ejemplos de estos compuestos son alitioioglicolatos, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-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.
- Ejemplos de agentes reguladores bifuncionales que contienen dos átomos de azufre en forma unida son tioles bifuncionales, tales como por ejemplo ácido dimercaptopropanosulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetanol, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, bis-tioglicolato de etilenglicol y bis-tioglicolato de butanodiol. Ejemplos de agentes reguladores polifuncionales son compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma unida. Ejemplos de esto son mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.
- Ejemplos de compuestos que contienen fósforo que pueden usarse como agentes reguladores comprenden fosfatos, hidrogenofosfatos, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso así como sales de los mismos, en particular fosfitos y/o hipofosfitos.
- Se prefieren especialmente para la realización de la presente invención mercaptoetanol, bisulfito de sodio y hipofosfito de sodio.
- De acuerdo con la invención se usa además al menos un iniciador soluble en agua o un sistema de iniciador soluble en agua. Con respecto a esto se tienen en consideración básicamente todos los iniciadores solubles en agua conocidos para la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados, que pueden iniciar térmicamente la polimerización por radicales. El experto conoce en principio iniciadores solubles en agua adecuados y éste encuentra una elección adecuada dependiendo de las condiciones de reacción deseadas. Éste prestará atención según esto en particular a seleccionar iniciadores térmicos con un tiempo de vida medio adecuado a la temperatura de polimerización deseada. Lógicamente pueden usarse también mezclas de distintos iniciadores.
- La cantidad de iniciador asciende habitualmente a del 0,1 % al 20 % en peso, en particular del 0,2 % al 10 % en peso y especialmente del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse.
- Los iniciadores térmicos adecuados comprenden en particular iniciadores a base de peróxidos orgánicos o inorgánicos, iniciadores azoicos o sistemas de iniciador redox. Ejemplos concretos de iniciadores de polimerización adecuados se indican a continuación:
- 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, peroxi-acetato de terc-butilo, peroxi-benzoato de terc-butilo, peroxi-octoato 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, peróxidos de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo; peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, ácido peroxodisulfúrico y sus sales tales como peroxodisulfato de amonio, de sodio y de potasio;
- compuestos azoicos: a esto pertenecen por ejemplo diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], disulfatos de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] dihidratados, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-

metilpropionamidina), hidratos de 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina], diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], diclorhidrato de 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 1-[(1-ciano-1-metiletil)azo]formamida, 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo) o ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico).

Iniciadores redox: por esto se entiende sistemas de iniciador que contienen un agente oxidante, por ejemplo una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de terc-butilo y un agente reductor. Como agente reductor contienen éstos preferentemente un compuesto de azufre, que en particular se selecciona entre hidrogenosulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y el aducto de hidrogenosulfito en acetona. Otros agentes reductores adecuados son compuestos que contienen nitrógeno y fósforo tales como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, hiponitrito de diterc-butilo y hiponitrito de dicumilo, así como hidrazina o hidrato de hidrazina y ácido ascórbico. Además pueden contener los sistemas de iniciador redox una adición de bajas cantidades de sales de metal redox tales como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso, como por ejemplo el sistema de iniciador redox ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio.

Se prefieren especialmente para la realización de la presente invención peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio, diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], disulfatos de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] dihidratados, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano].

Aparatos usados

De acuerdo con la invención se realiza la polimerización por radicales por medio de un procedimiento continuo. Según esto se mezclan entre sí continuamente los materiales de partida usados en primer lugar en la etapa de procedimiento (Ia) y a continuación se polimeriza continuamente en la etapa de procedimiento (Ib). Para el mezclado y la polimerización se usan según esto en cada caso al menos una mezcladora con microestructuras así como al menos un reactor con microestructuras.

Los aparatos con microestructuras se diferencian de los aparatos convencionales por su dimensión característica. Por la dimensión característica de un dispositivo de flujo a través, por ejemplo de una mezcladora o de un reactor, se entiende en el contexto de la presente invención la extensión más pequeña perpendicular a la dirección de flujo. La dimensión característica de microaparatos es claramente más pequeña que los aparatos convencionales. Ésta puede encontrarse en particular en el intervalo de micrómetros a milímetros. En comparación con reactores convencionales muestran por tanto los microaparatos, en relación a los procesos de transporte de calor y materia que se desarrollan, un comportamiento significativamente distinto. Mediante la mayor proporción de superficie con respecto al volumen de reactor se posibilita por ejemplo una buena alimentación o retirada de calor, por tanto pueden realizarse también reacciones muy endotérmicas o exotérmicas de manera aproximadamente isotérmica.

Mezcladora:

De acuerdo con la invención se mezclan entre sí continuamente los productos de partida así como agua en un dispositivo de mezclado que comprende al menos una mezcladora. Según esto se conducen flujos de los productos de partida y agua en el dispositivo de mezcla y se obtiene un flujo de la mezcla de reacción acuosa, que se polimeriza en un aparato de polimerización posterior. Puede usarse lógicamente una combinación de varias mezcladoras. A este respecto puede tratarse en principio de mezcladoras con o sin microestructuras, siempre que puedan cumplirse con ello los parámetros de procedimiento mencionados a continuación.

Como mezcladoras "habituales" o "convencionales" se designan en el contexto de la presente invención mezcladoras que no disponen de microestructuras (tal como se define a continuación). Ejemplos de mezcladoras adecuadas sin microestructuras son tanto mezcladoras dinámicas convencionales, como por ejemplo bombas de mezclado y recipientes agitadores continuamente atravesados, como también dispositivos de mezclado incorporados en conductos tales como por ejemplo placas de desviación, placas de orificio, mezcladoras por chorro, piezas en T y en Y así como mezcladoras estáticas.

Las mezcladoras convencionales se diferencian de mezcladoras con microestructuras por su dimensión característica. Por la dimensión característica de un dispositivo de flujo a través, por ejemplo de una mezcladora, se entiende en el contexto de la presente invención la extensión más pequeña perpendicular a la dirección de flujo. La dimensión característica de una micromezcladora es claramente más pequeña que la de una mezcladora convencional y se encuentra habitualmente en el intervalo de micrómetros a milímetros.

Las mezcladoras convencionales presentan una dimensión característica en el intervalo relevante para el mezclado de más de 10 mm, por el contrario las mezcladoras con microestructuras de cómo 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 10.000 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 μm a 5.000 μm y en particular en el intervalo de 25 μm a 4.000 μm . La dimensión característica óptima resulta según esto de los requerimientos de los materiales a mezclar y de la propensión a la obstrucción del dispositivo de

mezclado. Las mezcladoras con microestructuras se designan también como micromezcladoras.

Ejemplos de micromezcladoras adecuadas son:

I mezcladoras estáticas

1. mezcladora de difusión laminar

- 5 a) mezcladora “caótica-laminar”, tal como por ejemplo mezcladora en T, mezcladora en Y o mezcladora de ciclón
 b) mezcladora de multilaminación o mezcladora interdigital
2. mezcladora de difusión laminar con mezclado transversal convectivo, tal como por ejemplo canales de mezclado moldeados o canales con estructuras secundarias
- 10 3. mezcladoras de división-recombinación, tales como por ejemplo mezcladoras de oruga

II mezcladoras dinámicas, tales como por ejemplo bombas de mezclado

III combinaciones de las mismas o

IV mezcladoras de turbulencia

cumpliendo éstas en cada caso las condiciones mencionadas anteriormente para las dimensiones características.

- 15 En una forma de realización adecuada se usan mezcladoras con microestructuras que presentan al menos un canal de mezclado. El mezclado puede realizarse de manera laminar, laminar-caótica o turbulenta.

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

- 20 En mezcladoras de difusión laminar se realiza el mezclado de flujos parciales del fluido, que se expandió en una microestructura en una multiplicidad de laminillas de flujo microscópicamente pequeñas con un espesor en el intervalo de 10 a 2000 μm , especialmente de 20 a 1000 μm y en particular de 40 a 500 μm , exclusivamente mediante difusión molecular de manera perpendicular a la dirección de flujo principal. Una construcción de la mezcladora puede realizarse por medio del número de Fourier $Fo = \tau/\tau_D$, que representa la proporción del tiempo de permanencia en la mezcladora con respecto al tiempo de difusión entre las laminillas de flujo individuales. Para el

tiempo de difusión T_D se aplica a este respecto $T_D = \frac{s^2}{D}$, en la que s representa la mitad del espesor de laminillas

- 25 de flujo [m] y D representa los coeficientes de difusión [m^2/s]. Esta proporción se selecciona por regla general mayor de 1, preferentemente mayor de 2, de manera especialmente preferente mayor de 3 y en particular mayor de 4, para garantizar un mezclado molecular lo más bueno posible de los flujos de materias en la salida de la mezcladora.

- 30 Las mezcladoras de difusión caótica-laminar pueden estar realizadas como mezcladoras en T o en Y sencillas o como las denominadas mezcladoras de multilaminación. En la mezcladora en T o en Y se alimentan los dos (o también más de dos) flujos parciales que van a mezclarse a un canal individual por una disposición en forma de T o Y. Determinante para la vía de difusión transversal S_{Diff} es según esto la anchura de canal δ_K . Para anchuras de canal típicas entre 100 μm y 1 mm resultan tiempos de mezclado habituales para líquidos en el intervalo de segundos a minutos. Si se mezclan líquidos, tal como en el presente procedimiento, entonces es ventajoso fomentar el proceso de mezclado adicionalmente, por ejemplo mediante mezclado transversal inducido por el flujo.

- 35 En mezcladoras de multilaminación o mezcladoras interdigitales se dividen los flujos parciales que van a mezclarse en un distribuidor en un gran número de hilos de microflujo y se alimentan en la salida del distribuidor entonces al segmento de mezclado de manera alterna en laminillas. Para líquidos se consiguen con las mezcladoras de multilaminación clásicas tiempos de mezclado en el intervalo de segundos. Dado que esto no es suficiente para algunas aplicaciones (por ejemplo en reacciones rápidas) se desarrolló el principio básico en el sentido de que las laminillas de flujo se focalizan otra vez adicionalmente de manera geométrica o hidrodinámica. La focalización geométrica se consigue mediante un estrechamiento en el segmento de mezclado. La focalización hidrodinámica se obtiene mediante dos flujos laterales que fluyen perpendicularmente contra el flujo principal y así comprimen
- 40 adicionalmente las laminillas de flujo. Mediante la focalización descrita pueden realizarse dimensiones laterales de las laminillas de flujo de algunos micrómetros, de modo que pueden mezclarse incluso líquidos en el intervalo de
- 45 algunos 10 ms.

- Como mezcladoras de difusión laminar con mezclado transversal convectivo pueden usarse micromezcladoras con paredes estructuradas. En las micromezcladoras con paredes estructuradas están dispuestas las estructuras secundarias (estrías o almas) en las paredes de canal. Preferentemente están dispuestas éstas en un determinado ángulo con respecto a la dirección de flujo principal, por ejemplo en un ángulo de aproximadamente 30 ° hasta 90 °.
- 50 En el caso de condiciones de flujo dominadas por la inercia se forman mediante esto remolinos secundarios que fomentan el proceso de mezclado.

En otra realización adecuada se usa como mezcladora con microestructura una mezcladora de división-recombinación. Las mezcladoras de división-recombinación se caracterizan por etapas de separación y reunión recurrente de flujos. Dos zonas de un flujo de fluido no mezclado (en la mayoría de los casos se parte de dos laminillas de igual tamaño) se conducen en una etapa en cada caso alejándose una de otra, se dividen en respectivamente dos nuevas zonas y de nuevo se reúnen. Las cuatro zonas se disponen de manera alterna una junto a otra de modo que la geometría de origen se establece de nuevo. Por tanto en cada una de estas etapas se duplica el número de laminillas gradualmente y mediante esto se divide por la mitad el espesor de laminilla y la vía de difusión.

Ejemplos de mezcladoras de división-recombinación adecuadas son la mezcladora de oruga de la empresa IMM y la mezcladora de *caterpillar* de la empresa BTS-Ehrfeld.

Ejemplos de micromezcladoras dinámicas adecuadas son por ejemplo micro-bombas de mezclado.

Ejemplos de micromezcladoras estáticas preferentes son en particular las siguientes mezcladoras de difusión laminar:

- mezcladora "caótica-laminar", tal como por ejemplo piezas en T o en Y con un diámetro de capilar muy pequeño en el intervalo de 100 μm a 1.500 μm y preferentemente de 100 μm a 800 μm en el punto de mezclado y mezcladora de ciclón;
- mezcladora de multilaminación, tal como por ejemplo las mezcladoras de placa ranurada LH2 y LH 25 o tipos superiores de la empresa Ehrfeld así como las mezcladoras interdigitales SIMM y Starlam® de la empresa IMM;
- micromezcladoras según el principio de multilaminación con flujo de expansión superpuesto, tal como por ejemplo la mezcladora de microestructura interdigital SuperFocus SFIMM de la empresa IMM.

Las mezcladoras de turbulencia se basan en el principio de la penetración recíproca turbulenta de chorros de líquidos. Según esto puede tratarse de chorros de líquidos que fluyen libremente, que pueden generarse mediante compresión del líquido a través de boquillas adecuadas. Los chorros se tropiezan uno con otro, de manera que se produce el mezclado. Las mezcladoras de este tipo se conocen también como "*impinging-jet micromixer*". Además puede tratarse del principio de que penetran chorros conducidos en el punto de encuentro de manera turbulenta. Una mezcladora de este tipo está constituida por varias placas dispuestas una sobre otra y que presentan canales finos. Para el mezclado se divide un flujo de líquido por medio de los canales en cuatro flujos parciales y los flujos de líquido tropiezan con los flujos de líquido de placas situadas por encima o por debajo de esto. A este respecto se producen micro-turbulencias fuertes que proporcionan un mezclado rápido y bueno. Las particularidades con respecto a mezcladoras de este tipo se divulgan por ejemplo por el documento WO 2005/018786 A1.

En mezcladoras con microestructuras se recomienda prever filtros delante de las partes microestructuradas de la mezcladora, para evitar obstrucciones mediante impurezas particuladas, aunque esto no es siempre obligatoriamente necesario.

De acuerdo con la invención se realiza el mezclado de los productos de partida a una temperatura T_M por debajo de la temperatura de reacción deseada T_{objetivo} y además preferentemente de manera aproximada a temperatura ambiente. Para el cumplimiento de la temperatura de mezclado deseada pueden encontrarse en contacto las mezcladoras usadas con un medio de regulación de la temperatura adecuado. Mediante esto puede evacuarse de manera eficaz el calor de mezclado formado. Según esto, las diferencias de temperatura dentro del espacio de mezclado así como diferencias de temperatura entre el medio de regulación de la temperatura y la mezcla en el espacio de mezclado debía ser lo más pequeña posible. En el caso regular debía ser ΔT dentro del espacio de mezclado no superior a 5 K.

Zona de reacción:

Por una zona de reacción se entiende en el sentido de la presente invención una sección de un reactor, en el que discurre la polimerización, en dirección de flujo de los flujos de materia líquidos. 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. En una realización preferente se encuentra cualquier zona de reacción en un reactor separado.

En el caso de las zonas de reacción puede tratarse en principio de zonas de reacción con o sin microestructuras, siempre que puedan cumplirse con ello los parámetros de procedimiento mencionados a continuación.

De acuerdo con la invención se usa al menos un reactor con al menos una zona de reacción con microestructuras para la polimerización. El reactor con una zona de reacción con microestructuras se designa en este caso y a continuación también como reactor con microestructuras, reactor microestructurado o microrreactor. Los reactores microestructurados son adecuados para garantizar la homogeneidad térmica de manera perpendicular a la dirección de flujo. A este respecto presenta en principio cualquier elemento de volumen diferencial esencialmente la misma temperatura a lo largo de la respectiva sección transversal de flujo.

Los reactores convencionales y microrreactores se diferencian por su dimensión característica y en particular por la dimensión característica de su zona de reacción. Por la dimensión característica de un dispositivo, por ejemplo de un reactor, se entiende en el contexto de la presente invención la extensión más pequeña perpendicular a la dirección de flujo. La dimensión característica de la zona de reacción de un microrreactor es claramente más pequeña que la de un reactor convencional y se encuentra habitualmente en el intervalo de cien nanómetros hasta algunos varios milímetros. Con frecuencia se encuentra ésta en el intervalo de 1 μm a 30 μm . En comparación con reactores convencionales muestran por tanto los microrreactores un comportamiento significativamente distinto en relación a los procesos de transporte de calor y materiales que transcurren. Mediante la proporción superior de la superficie con respecto al volumen del reactor se permite por ejemplo una muy buen alimentación o retirada del calor, por lo que pueden realizarse también reacciones muy endotérmicas o exotérmicas de manera casi isotérmica.

Los reactores convencionales presentan una dimensión característica de > 30 mm, por el contrario los microrreactores ≤ 30 mm. La dimensión característica de la zona de reacción de un reactor con microestructuras asciende por regla general como máximo a 30 mm, por ejemplo de 0,1 a 30 mm o preferentemente de 0,2 a 30 mm o de manera especialmente preferente de 0,4 a 30 mm; preferentemente como máximo a 20 mm, por ejemplo de 0,1 a 20 mm o preferentemente de 0,2 a 20 mm o de manera especialmente preferente de 0,4 a 20 mm; de manera especialmente preferente como máximo a 15 mm, por ejemplo de 0,1 a 15 mm o preferentemente de 0,2 a 15 mm o de manera especialmente preferente de 0,4 a 15 mm; muy preferentemente como máximo a 10 mm, por ejemplo de 0,1 a 10 mm o preferentemente de 0,2 a 10 mm o de manera especialmente preferente de 0,4 a 10 mm; aún más preferentemente como máximo a 8 mm, por ejemplo de 0,1 a 8 mm o preferentemente de 0,2 a 8 mm o de manera especialmente preferente de 0,4 a 8 mm; en particular como máximo a 6 mm, por ejemplo de 0,1 a 6 mm o preferentemente de 0,2 a 6 mm o de manera especialmente preferente de 0,4 a 6 mm; y especialmente como máximo a 4 mm, por ejemplo de 0,1 a 4 mm o preferentemente de 0,2 a 4 mm o de manera especialmente preferente de 0,4 a 4 mm y aún más especialmente de 0,4 a 3 mm.

Los microrreactores que van a usarse de acuerdo con la invención se seleccionan preferentemente entre reactores tubulares con temperatura regulable, intercambiadores de calor con haces tubulares, intercambiadores de calor con placas y reactores tubulares con temperatura regulable con módulos. Los reactores tubulares, intercambiadores de calor con haces tubulares e intercambiadores de calor con placas que van a usarse de acuerdo con la invención presentan como dimensiones características diámetros de tubo o de capilar en el intervalo de preferentemente 0,1 mm a 25 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,5 mm a 6 mm, más preferentemente 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 o anchuras de canal en el intervalo de preferentemente 0,2 mm a 10 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,2 mm a 6 mm y en particular en el intervalo de 0,2 mm a 4 mm. Los reactores tubulares con módulos que van a usarse 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 manera especialmente preferente en el intervalo de 10 mm a 100 mm. Como alternativa pueden usarse de acuerdo con la invención también canales superficiales que pueden compararse a aparatos de placa con microestructuras intercaladas. Éstos presentan alturas en el intervalo de 1 mm a 20 mm y anchuras en el intervalo de 10 mm a 1.000 mm y en particular en el intervalo de 10 mm a 500 mm. Opcionalmente pueden contener los reactores tubulares elementos de mezclado que están atravesados por canales de regulación de la temperatura.

La dimensión característica óptima resulta según esto de los requerimientos de la anisotermia permitida de la conducción de la reacción, la pérdida de presión permitida máxima y la propensión a la obstrucción del reactor.

Los reactores están contruidos según esto de modo que los microrreactores se encuentran en muy buen contacto con un medio de regulación de la temperatura, de modo que es posible una muy buena transferencia de calor entre la mezcla de reacción en la zona de reacción con microestructuras así como el medio de regulación de la temperatura, de modo que es posible una conducción de la reacción en gran parte isotérmica.

Los microrreactores especialmente preferentes son:

- reactores tubulares de capilares, haces de capilares con secciones transversales del tubo de 0,1 a 25 mm, preferentemente de 0,5 a 6 mm, de manera especialmente preferente de 0,7 a 4 mm, con o sin módulos mezcladores adicionales, pudiendo estar bañados los tubos o capilares por un medio de regulación de la temperatura;
- reactores tubulares, en los que se conduce el portador de calor en los capilares/tubos y el producto que va a regular la temperatura se conduce alrededor de los tubos y se homogeneiza mediante módulos (elementos de mezclado);
- reactores de placas, que están contruidos como intercambiadores de calor de placas con canales, redes de canales o superficies paralelos aislados, que están equipados con o no están equipados con módulos que rompen el flujo (postes), conduciendo las placas el producto y portadores de calor de manera paralela o en una estructura de capas, que presenta de manera alterna capas de portador de calor y de producto, de modo que pueda garantizarse durante la reacción la homogeneidad química y térmica; así como

- reactores con estructuras “planas” de canal que presentan sólo en la altura una “microdimensión” y pueden tener casi cualquier anchura, cuyos módulos en forma de peine típicos impiden la formación de un perfil de flujo y conducen a una distribución del tiempo de permanencia estrecha, importante para la conducción de la reacción y el tiempo de permanencia definidos.

5 En una realización preferente de la invención se usa al menos un reactor que presenta en gran parte la característica de tiempo de permanencia de un flujo de pistón. Si en un reactor tubular se encuentra un flujo de pistón (“*plug-flow*”), entonces puede variar el estado de la mezcla de reacción (por ejemplo temperatura, composición, etc.) en la dirección de flujo, por el contrario para cada sección transversal individual perpendicular a la dirección de flujo es igual el estado de la mezcla de reacción. Con ello todos los elementos de volumen que entran en el tubo tienen el mismo tiempo de permanencia en el reactor. Observado gráficamente fluye el líquido por el tubo, como si se tratara de una serie de pistones que se deslizan fácilmente por el tubo. Adicionalmente puede compensarse el mezclado transversal mediante el transporte de materiales intensivo perpendicular a la dirección de flujo a los gradientes de concentración perpendiculares a la dirección de flujo.

15 A pesar del flujo de a través en la mayoría de los casos laminar de aparatos con microestructuras puede evitarse por tanto un remezclado y puede conseguirse una estrecha distribución del tiempo de permanencia de manera similar a con un tubo de flujo ideal.

20 El número de Bodenstein es un índice adimensional y describe la proporción del flujo de convección con respecto al flujo de dispersión (por ejemplo M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, volumen 1, 2ª edición, pág. 332 y siguientes). Éste caracteriza por tanto el remezclado dentro de un sistema.

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

en el que u representa la velocidad de flujo [ms^{-1}], L representa la longitud del reactor [m] y D_{ax} representa el coeficiente de dispersión axial [m^2h^{-1}].

25 Un número de Bodenstein de cero corresponde al remezclado completo en un recipiente agitador continuo ideal. Por el contrario un número de Bodenstein infinitamente grande significa absolutamente ningún remezclado, como en el caso de flujo a través continuo de un tubo de flujo ideal.

30 En reactores capilares puede ajustarse el comportamiento de remezclado deseado mediante ajuste de la proporción de longitud con respecto al diámetro dependiendo de los parámetros del material y el estado del flujo. Las instrucciones de cálculo subyacentes las conoce el experto (por ejemplo M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, volumen 1, 2ª edición, pág. 339 y siguientes). Si debe realizarse un comportamiento a ser posible pobre en remezclado, entonces se selecciona el número de Bodenstein anteriormente definido preferentemente mayor de 10, de manera especialmente preferente mayor de 20 y en particular mayor de 50. Para un número de Bodenstein mayor de 100, tienen el reactor de capilar entonces en gran parte un carácter de flujo de pistón.

35 Como materiales para las mezcladoras y los reactores que van a usarse de acuerdo con la invención han resultado ventajosos los aceros inoxidables austeníticos en el intervalo de bajas temperaturas, tal como 1.4541 o 1.4571, generalmente conocidos como V4A o como V2A, así como aceros inoxidables de los tipos US SS316 y SS317Ti. A temperaturas más altas y en condiciones corrosivas son igualmente adecuadas las polietercetonas. Sin embargo pueden usarse también tipos Hastelloy® más resistentes a la corrosión, vidrio o cerámica como materiales y/o revestimientos correspondientes, tales como por ejemplo TiN_3 , Ni-PTFE, Ni-PFA o similares, para las mezcladoras y los reactores que van a usarse de acuerdo con la invención.

40 En reactores con zonas de reacción microestructuradas es recomendable prever filtros delante de las partes microestructuradas de las zonas de reacción, para evitar obstrucciones mediante impurezas particuladas, aunque esto no es siempre obligatoriamente necesario.

45 Para el calentamiento de la mezcla de reacción hasta la temperatura necesaria para la polimerización así como para mantener la temperatura de polimerización deseada se regula la temperatura de cada zona de reacción por un medio de regulación de la temperatura a una temperatura T_{objetivo} . Según esto se calienta la mezcla de reacción tras fluir desde la mezcladora hacia el interior de la primera zona de reacción en una primera zona (observada en la dirección de flujo) de la zona de reacción y se polimeriza tras alcanzar una temperatura suficiente para la polimerización en una segunda zona (observada en la dirección de flujo) de la primera zona de reacción así como eventualmente de otras zonas de reacción dispuestas detrás de ésta en la dirección de flujo.

50 Siempre que el aparato de polimerización presente más de una zona de reacción, éstas zonas de reacción pueden presentar temperaturas T_{objetivo} iguales o distintas. Las zonas de distinta temperatura objetivo deben regular su temperatura naturalmente por medios de regulación de la temperatura distintos, las zonas de igual temperatura

pueden regular su temperatura dependiendo de la construcción del reactor por los mismos medios de regulación de la temperatura o distintos.

5 El medio de regulación de la temperatura debía presentar una capacidad de calor suficientemente alta, debía hacerse circular de manera intensiva y debía estar dotado de una unidad de termostatación de potencia suficiente, y la transferencia de calor entre la zona de reacción y el medio de regulación de la temperatura debía ser a ser posible buena para garantizar una distribución de la temperatura lo más homogénea posible en la zona de reacción.

10 Para ello (dependiendo de la exotermia y del tiempo de reacción característico de la reacción de polimerización) debía seleccionarse la proporción de la superficie de intercambio de calor con respecto al volumen de reacción por regla general mayor de 250 m²/m³, preferentemente mayor de 500 m²/m³, de manera especialmente preferente mayor de 1000 m²/m³ y en particular mayor de 2000 m²/m³. Además, el coeficiente de transferencia de calor en el lado del medio de reacción debía ascender por regla general a más de 50 W/m²K, preferentemente más de 100 W/m²K, de manera especialmente preferente más de 200 W/m²K y en particular más de 400 W/m²K.

15 Como requerimiento mínimo en el reactor así como en el medio de regulación de la temperatura debe garantizarse de acuerdo con la invención que las diferencias de temperatura ΔT entre la T_{objetivo} del medio de regulación de la temperatura y la verdadera temperatura de reacción T_R asciendan tras recorrer la zona de calentamiento en cualquier punto en el interior de la zona de reacción $|T_R - T_{\text{objetivo}}| \leq 50$ K. Preferentemente, la diferencia de temperatura es ≤ 20 K, de manera especialmente preferente ≤ 10 K y de manera muy especialmente preferente ≤ 5 K. Así puede transcurrir la reacción en condiciones en gran parte definidas y controladas.

20 Las diferencias de temperatura máximas en una sección transversal de flujo en el medio de reacción perpendicular a la dirección de flujo principal dependen a este respecto de los parámetros de polimerización seleccionados. Preferentemente, la diferencia de temperatura máxima en una sección transversal de flujo asciende a menos de 15 K, de manera especialmente preferente a menos de 10 K y de manera muy especialmente preferente a menos de 5 K.

25 Para la determinación del producto de superficie de transferencia de calor específica de volumen y coeficiente de transferencia de calor puede aplicarse la siguiente relación:

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

en la que significan

30 α coeficiente de transferencia de calor [W/m²K],
 A/V superficie de transferencia de calor específica de volumen [m²/m³],
 ΔH entalpía de reacción [J/kg]
 ΔT desviación de la temperatura máxima permitida en el medio de reacción [K],
 ρ densidad parcial de los monómeros en la mezcla de reacción [kg/m³] y
 Δt_R tiempo de reacción característico [s].

Aparato de polimerización preferente:

35 Más allá de las mezcladoras y los reactores comprende el aparato usado para la polimerización por radicales otros componentes habituales, tales como recipientes de productos de partida, recipientes de productos, dispositivos de dosificación así como conexiones entre las partes del aparato individuales.

En una forma de realización preferente de la invención comprende el dispositivo

- al menos dos recipientes para materiales de partida líquidos,
- 40 - en cada caso una alimentación para los flujos líquidos de los al menos dos recipientes,
- una o varias mezcladoras conectadas una detrás de otra, a la que/a las que se alimentan los flujos líquidos y en las que se mezclan éstos con obtención de una mezcla de reacción, estando equipada con microestructuras preferentemente al menos la última mezcladora en la dirección de flujo antes de la entrada a la(s) zona(s) de reacción,
- 45 - al menos una zona de reacción, tratándose preferentemente de una zona de reacción con microestructuras y
- un recipiente de descarga que está dotado eventualmente de uno o varios dispositivos de adición y/o de mezclado.

En una segunda forma de realización de la invención comprende el dispositivo

- al menos tres recipientes para materiales de partida líquidos,

- en cada caso una alimentación para los flujos líquidos de los al menos tres recipientes,
- una o varias mezcladoras conectadas una detrás de otra, a la que/a las que se alimentan los flujos líquidos y en las que se mezclan éstos con obtención de una mezcla de reacción, estando equipada con microestructuras preferentemente al menos la última mezcladora en la dirección de flujo antes de la entrada a la(s) zona(s) de reacción,
- al menos una zona de reacción con microestructuras y
- un recipiente de descarga que está dotado eventualmente de uno o varios dispositivos de adición y/o de mezclado.

5
10 En otra realización adecuada comprende el dispositivo dos zonas de reacción, presentando al menos una de ellas, preferentemente las dos, microestructuras.

En una realización igualmente adecuada presenta el dispositivo al menos otra alimentación para un flujo de monómero líquido, que está dispuesta a continuación de una zona de reacción y a la que le sigue en la dirección de flujo al menos aún una zona de reacción.

15 En una configuración adecuada presenta este dispositivo al menos otra alimentación para un flujo de aditivo líquido, que está dispuesta a continuación de la última zona de reacción en la dirección de flujo.

En otra configuración adecuada de este dispositivo se conducen el flujo líquido alimentado adicional la descarga de la de la zona de reacción, a la que se conecta la alimentación, a una mezcladora con microestructuras y se mezclan en ésta.

Procedimiento de polimerización:

20 De acuerdo con la invención comprende el procedimiento continuo para la polimerización al menos dos etapas, concretamente

(la) mezclar continuamente los productos de partida así como agua en una unidad de mezclado que comprende al menos una mezcladora, así como

25 (lb) polimerizar por radicales de manera continua la mezcla de reacción obtenida en al menos una zona de reacción.

Etapas de procedimiento (la)

30 En la etapa (la) se mezclan entre sí continuamente al menos ácido acrílico, agua, un iniciador así como al menos un agente regulador. Lógicamente pueden mezclarse también aún otros componentes, tales como por ejemplo otros comonómeros u otros disolventes igualmente en la etapa de procedimiento (la) con los otros componentes. Por regla general se usan los productos de partida como soluciones acuosas, sin embargo es concebible usar productos de partida líquidos, tales como por ejemplo ácido acrílico o un agente regulador líquido en sustancia. Habitualmente no se dosifica el agua por separado, sino que se dosifica el agua en forma de las soluciones acuosas de los productos de partida. Sin embargo es concebible lógicamente también dosificar agua en un flujo separados adicional.

35 Los productos de partida o mezclas o soluciones preparadas pueden proporcionarse en recipientes adecuados y para el mezclado se dosifican al menos dos flujos líquidos de los productos de partida incluyendo agua en la mezcladora. La distribución de los productos de partida en los al menos dos flujos líquidos puede realizarse por el experto, con la condición de que no se vieran influidos negativamente los componentes. En particular, el flujo que contiene el iniciador no debía contener tampoco el agente regulador.

40 Preferentemente se mezclan entre sí al menos tres flujos líquidos, o sea un flujo que contiene ácido acrílico, un flujo que contiene iniciador y un flujo que contiene agente regulador.

Preferentemente se mezclan según esto al menos el ácido acrílico y el iniciador en cada caso de manera separada con agua. El agente regulador puede disolverse igualmente en agua, sin embargo puede usarse eventualmente también sin disolvente adicional. Los tres componentes líquidos se dosifican en cada caso como flujo continuo en el dispositivo de mezclado.

45 El mezclado puede realizarse en una sola etapa en sólo una mezcladora, sin embargo puede usarse también un dispositivo de mezclado que disponga de más de una mezcladora. Según esto pueden mezclarse por ejemplo dos flujos por medio de una primera mezcladora y la mezcla obtenida se mezcla en una segunda mezcladora con un tercer flujo líquido. En una forma de realización preferente de la invención pueden mezclarse entre sí en una primera mezcladora un flujo que contiene ácido acrílico, preferentemente una mezcla de ácido acrílico-agua, y un flujo que contiene iniciador, preferentemente una solución acuosa del iniciador, y la mezcla acuosa obtenida puede mezclarse en una segunda mezcladora con un flujo que contiene agente regulador, preferentemente una solución acuosa del agente regulador.

50

- En el caso de las mezcladoras usadas puede tratarse tanto de mezcladoras convencionales como de mezcladoras con microestructuras. Los dos tipos de mezcladoras así como formas de realización especiales se han descrito ya. De acuerdo con la invención, en el caso de al menos una de las mezcladoras usadas se trata de una mezcladora con microestructuras, de manera especialmente preferente en el caso de todas las mezcladoras usadas. En otra forma de realización preferente se realiza el mezclado de los flujos líquidos en varias etapas, es decir usando un dispositivo de mezclado con varias mezcladoras, siendo al menos la última mezcladora en la dirección de flujo delante de la entrada en la(s) zona(s) de reacción una mezcladora con microestructuras.
- Independientemente del tipo de mezcladora debe garantizarse sin embargo de acuerdo con la invención que la temperatura de mezclado T_M sea inferior a la temperatura objetivo T_{objetivo} en la siguiente etapa de procedimiento (Ib). Siempre que T_M en el espacio de mezclado no sea uniforme, sino que presente una cierta distribución espacial, se refiere T_M a la máxima temperatura que impera en el espacio de mezclado.
- Además debía medirse la temperatura de mezclado de modo que en la zona de mezclado no tenga lugar ninguna conversión esencial, sino que la formación de poli(ácido acrílico) sólo tiene lugar a la temperatura deseada en la al menos una zona de reacción. La conversión de ácido acrílico dentro de la zona de mezclado debía ascender en el caso general a $< 2\%$, preferentemente a $< 1\%$.
- Preferentemente asciende la diferencia $T_{\text{objetivo}} - T_M$ a ≥ 10 K, de manera especialmente preferente a ≥ 20 K y de manera muy especialmente preferente a ≥ 30 K. Además debía ascender la temperatura de mezclado a preferentemente de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferente a aproximadamente temperatura ambiente (de $18\text{ }^\circ\text{C}$ a $22\text{ }^\circ\text{C}$).
- La temperatura de la mezcla dentro de la unidad de mezclado o de la mezcladora individual puede garantizarse siempre que sea necesario por medio de medios de regulación de la temperatura, que se encuentran en contacto con las mezcladoras. El intercambio de calor es naturalmente en mezcladoras con microestructuras especialmente bueno y así puede disiparse rápidamente el calor de mezcla formado eventualmente.
- La concentración de los monómeros en la mezcla de reacción debía medirse preferentemente de modo que una solución de poli(ácido acrílico) se obtuviera en la concentración deseada y no debe concentrarse para su uso. Por regla general asciende la concentración del ácido acrílico así como opcionalmente otros monómeros en la mezcla de reacción a del 10% al 80% en peso, con respecto a todos los componentes de la mezcla de reacción, preferentemente a del 20% al 70% en peso y de manera especialmente preferente a del 30% al 60% en peso. Las cantidades preferentes de agente regulador e iniciador se mencionaron ya anteriormente.
- Etapas de procedimiento (Ib)
- Tras el mezclado se conduce un flujo de la mezcla de reacción acuosa continuamente a través de al menos una zona de reacción, en la que polimerizan por radicales el ácido acrílico así como opcionalmente otros comonómeros etilénicamente insaturados.
- La zona de reacción se regula en temperatura según esto por un medio de regulación de la temperatura a una temperatura T_{objetivo} . Ya se han descrito particularidades con respecto al medio de regulación de la temperatura. Tras el flujo de la mezcla de reacción desde la mezcladora hacia el interior de la primera zona de reacción se calienta la mezcla en una primera zona (observada en la dirección de flujo) de la zona de reacción y se polimeriza tras la obtención de una temperatura suficiente para la polimerización en una segunda zona (observada en la dirección de flujo) de la primera zona de reacción así como eventualmente otras zonas de reacción dispuestas detrás de ésta.
- La T_{objetivo} se encuentra según esto en el intervalo de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferente de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$, de manera muy especialmente preferente de $60\text{ }^\circ\text{C}$ a $130\text{ }^\circ\text{C}$ y por ejemplo de $80\text{ }^\circ\text{C}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$. La T_{objetivo} se selecciona por el experto dependiendo de las condiciones de polimerización deseadas y depende por ejemplo del tipo de iniciador seleccionado, de la velocidad de flujo o del tipo de reactor.
- Un desarrollo de la temperatura típico durante la polimerización está mostrado esquemáticamente en la figura 2. El eje x ("longitud") designa la extensión de la zona de reacción en la dirección de flujo. La mezcla de reacción fluye con la temperatura T_M hacia el interior de la zona de reacción, que se regula en temperatura por un medio de regulación de la temperatura con la temperatura T_{objetivo} . La T_{objetivo} se ajusta a la temperatura de polimerización deseada. La mezcla de reacción se calienta durante el flujo a través de una primera zona del reactor mediante el medio de regulación de la temperatura. Durante el calentamiento no tiene lugar aún ninguna o al menos esencialmente ninguna polimerización. Tras la obtención de una temperatura suficiente para la polimerización, es decir a partir de una temperatura a la que el iniciador se descompone con velocidad notable, comienza la polimerización. Mediante la polimerización exotérmica aumenta la verdadera temperatura T_R de la mezcla de reacción más allá de la T_{objetivo} y se enfría mediante el medio de regulación de la temperatura ahora más frío. Mediante esto se aproxima la temperatura T_R (observada en la dirección de flujo) paulatinamente de nuevo a la T_{objetivo} . La transición entre la zona de calentamiento y la propia zona de polimerización es naturalmente fluida. En una consideración aproximada puede considerarse como inicio de la propia zona de reacción cualquier sitio en el que supere T_R durante el calentamiento el valor de $T_{\text{objetivo}} + \Delta T$ (tal como se define a continuación).

De acuerdo con la invención, tras atravesar la zona de calentamiento asciende la diferencia de temperatura ΔT entre la T_{objetivo} y la verdadera temperatura de reacción T_R en cualquier punto discrecional en la zona de reacción tras la zona de calentamiento $|T_R - T_{\text{objetivo}}| \leq 50$ K, preferentemente ≤ 20 K, de manera especialmente preferente ≤ 10 K y de manera muy especialmente preferente ≤ 5 K. La temperatura debe oscilar por tanto tras el calentamiento de la mezcla de reacción, es decir durante la propia polimerización, siempre en un intervalo $T_{\text{objetivo}} \pm \Delta T$. A este respecto puede conducirse el medio de regulación de la temperatura en corriente directa o en contracorriente con respecto al medio de reacción.

El tiempo de permanencia t_R dentro de una zona de reacción asciende por regla general a de 5 s a 30 min, preferentemente de 10 s a 15 min y en particular de $\frac{1}{2}$ min a 10 min.

Siempre que el aparato de polimerización presente más de una zona de reacción, pueden regularse en temperatura estas zonas de reacción a temperaturas objetivos iguales o distintas T_{objetivo} . Las zonas de distinta T_{objetivo} deben regularse en temperatura naturalmente por distintos medios de regulación de la temperatura, las zonas de igual temperatura pueden regularse en temperatura dependiendo de la construcción del reactor por los mismos medios de regulación de la temperatura o por medios de regulación de la temperatura distintos.

La presión en el transcurso de la polimerización puede variarse en amplios intervalos. Se aplica al menos una presión alta de modo que la mezcla de reacción pueda comprimirse a través de la(s) zona(s) de reacción, aumentando naturalmente la resistencia al flujo de la(s) zona(s) de reacción y con ello la presión necesaria con diámetro decreciente de la(s) zona(s) de reacción. Ésta puede ser considerable por tanto en particular en reactores con microestructuras. Del mismo modo naturalmente pueden producirse según esto también gradientes de presión considerables. La presión más baja en la zona de reacción se selecciona de modo que se encuentre ésta claramente por encima de la presión de vapor del (de los) monómero(s) y disolvente(s), para impedir una desgasificación no controlada con formación de un comportamiento de tiempo de permanencia indefinido.

Para el caso de que se use más de una zona de reacción puede mezclarse en una forma de realización de la invención al menos un flujo líquido adicional entre al menos dos de las zonas de reacción. A este respecto puede tratarse por ejemplo de un flujo que contiene monómeros, flujo que contiene iniciadores, flujo que contiene disolventes, flujo que contiene agentes reguladores, una mezcla de los mismos y/o puede tratarse de otro flujo de material distinto discrecional. En el caso de otro flujo de material puede tratarse por ejemplo de una base acuosa, con la que puedan neutralizarse total o parcialmente los monómeros y/o polímeros formados.

En una forma de realización adecuada se mezcla o se mezclan a este respecto el flujo adicional o los flujos adicionales por medio de una mezcladora con microestructuras. En una forma de realización igualmente adecuada se usa para el mezclado de este flujo adicional o de estos flujos adicionales y para la otra reacción al menos un reactor, preferentemente un reactor con función de mezclado, opcionalmente un reactor microestructurado con función de mezclado.

Un ejemplo de un desarrollo de la temperatura típico con una dosificación posterior está mostrado en la figura 3. Tras la introducción mediante mezclado de un flujo adicional con temperatura más baja que T_{objetivo} disminuye la temperatura en primer lugar por debajo de T_{objetivo} y se aproxima entonces a T_{objetivo} de nuevo. Naturalmente son posibles también otros desarrollos de la temperatura, por ejemplo que disminuya en primer lugar la temperatura, sin embargo después debido a la reacción exotérmica sobrepase T_{objetivo} y se aproxime sólo entonces de nuevo a T_{objetivo} . Dependiendo del tipo de flujo de material adicional puede regularse en temperatura previamente un flujo dosificado naturalmente de manera aproximada hasta T_{objetivo} , de modo que en el sitio de dosificación en la zona de reacción ya no se produzcan esencialmente desviaciones de T_{objetivo} .

Para la obtención de homopolímeros o copolímeros del poli(ácido acrílico) a ser posible puros con bajo contenido en monómeros residuales puede conectarse a la polimerización (polimerización principal) una etapa de polimerización posterior. La polimerización posterior puede realizarse en presencia del mismo sistema de iniciador o de otro distinto de la polimerización principal. Preferentemente se realiza la polimerización posterior al menos a la misma temperatura, preferentemente a una temperatura más alta que la polimerización principal.

Etapas de procedimiento (II): separación de componentes de bajo peso molecular:

En otra etapa de procedimiento (II) tras la polimerización se separan componentes de bajo peso molecular de la solución polimérica acuosa obtenida al menos parcialmente, preferentemente por medio de procedimientos físicos o físico-químicos. Esta etapa de procedimiento puede conectarse directamente a la polimerización, o la solución acuosa de poli(ácido acrílico) puede almacenarse temporalmente en primer lugar y puede realizarse la etapa de procedimiento adicional en un cierto intervalo temporal con respecto a esto. La separación de componentes de bajo peso molecular puede realizarse de manera continua o discontinua.

En el caso de componentes de bajo peso molecular se trata de moléculas con una masa molar de ≤ 1000 g/mol, preferentemente ≤ 500 g/mol y en particular ≤ 300 g/mol. Según esto puede tratarse de restos del agente regulador, en particular restos de agentes reguladores que contienen azufre y en particular preferentemente mercaptanos, que se usan como agente regulador. Además puede tratarse de productos de descomposición del agente regulador, tal como por ejemplo ácido sulfhídrico o productos secundarios del mismo. Otros ejemplos de componentes de bajo

peso molecular comprenden monómeros no introducidos de manera polimerizada, oligómeros de ácido acrílico o partes de polímero de ruptura. Los componentes de bajo peso molecular de este tipo pueden ser sumamente indeseables en el producto final, por ejemplo ya que presentan un olor desagradable o interfieren por otro motivo en el uso del producto.

- 5 Con el término “componentes de bajo peso molecular” no se quiere decir sin embargo agua o disolventes orgánicos usados opcionalmente en mezcla con agua, aunque con ello no debe excluirse que en el transcurso de la separación pudieran separarse conjuntamente también partes de agua y/o disolventes.

La etapa de procedimiento (II) puede usarse en particular para la desodorización del poli(ácido acrílico). Por “desodorización” entiende el experto la separación y/o desactivación de componentes volátiles de una mezcla de sustancias, que provocan un olor perturbador y/o que perturban la aplicación de la mezcla de sustancias.

10 La separación de componentes de bajo peso molecular puede realizarse en principio según cualquier procedimiento de separación físico o físico-químico. Ejemplos de procedimientos de separación de este tipo comprenden la separación mediante extracción usando vapor de agua, gases inertes o disolventes (tanto líquido-líquido como líquido-gas), procedimientos de absorción, procedimientos cromatográficos o procedimientos osmóticos, tales como por ejemplo ultrafiltración. Lógicamente pueden combinarse también varios procedimientos de separación entre sí.

15 En una forma de realización preferente de la invención se realiza la separación de componentes de bajo peso molecular por medio de destilación por medio vapor de agua. El experto conoce procedimientos adecuados para la destilación con vapor. A modo de ejemplo se remite en cuanto a las posibles formas de realización a los documentos DE 1 248 943, DE 196 21 027 A1, DE 197 16 373 A1 o EP 967 232 A1.

20 En la destilación con vapor de agua puede conducirse vapor de agua por ejemplo a través de la solución polimérica acuosa. La solución polimérica puede calentarse para esto hasta la temperatura de ebullición, o se calienta mediante el vapor de agua caliente hasta la temperatura de ebullición. La cantidad del vapor de agua que se conduce a través asciende por regla general a del 50 % al 1.000 % en peso con respecto a la cantidad de la solución polimérica acuosa, preferentemente del 100 % al 500 % en peso. La destilación con vapor de agua puede realizarse por ejemplo también en columnas. La destilación con vapor de agua se realiza por regla general con una presión de 10 kPa a 5.000 kPa, preferentemente de 20 kPa a 3.000 kPa y de manera especialmente preferente de 50 kPa a 1.000 kPa.

25 En otra forma de realización preferente de la invención se realiza la separación de componentes de bajo peso molecular por medio de ultrafiltración. El experto conoce procedimientos adecuados para la ultrafiltración. A modo de ejemplo se remite en cuanto a las posibles formas de realización a los documentos US 5.055.197 o EP 1 024 150 A1. Para la ultrafiltración se usan membranas que pueden separar sustancias con un M_n de ≤ 1000 g/mol. El experto conoce membranas de este tipo. La ultrafiltración puede realizarse por ejemplo con una presión de 10 kPa a 5.000 kPa.

Homopolímeros o copolímeros de poli(ácido acrílico) obtenidos:

35 Los homopolímeros o copolímeros obtenidos del ácido acrílico presentan preferentemente un peso molecular promediado en número M_n (que puede determinarse por medio de cromatografía de permeación en gel, CPG; en inglés: *size exclusion chromatographie*, SEC en el medio acuoso) en el intervalo de 1000 g/mol a 20000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 1000 g/mol a 10000 g/mol y de manera especialmente preferente en el intervalo de 1000 g/mol a 8000 g/mol. Además, la proporción de la masa molar promediada en peso con respecto a la masa molar promediada en número M_w/M_n es preferentemente $\leq 2,5$, de manera especialmente preferente $\leq 2,2$ y de manera muy especialmente preferente $\leq 2,0$.

40 La concentración del homopolímero o copolímero en la solución acuosa asciende habitualmente a del 10 % al 80 % en peso, con respecto a todas las partes constituyentes de la solución acuosa, preferentemente a del 30 % al 55 % en peso y de manera especialmente preferente a del 35 % al 52 % en peso. Éstas se procesan preferentemente de manera directa como solución.

45 Las composiciones de polímero líquidas obtenidas pueden transformarse en forma de polvo opcionalmente mediante distintos procedimientos de secado, tales como por ejemplo secado por pulverización, lecho fluidizado por pulverización, secado por laminación o liofilización. Preferentemente se usa el secado por pulverización. Los polvos secos de polímero así obtenidos pueden transformarse de nuevo en una solución polimérica ventajosamente mediante disolución en un disolvente adecuado.

Uso de las soluciones poliméricas:

50 Los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados especialmente como agentes de dispersión para pigmentos. Con respecto a esto se usan preferentemente pigmentos inorgánicos tales como por ejemplo carbonato de calcio, caolín, dióxido de titanio, ácido de cinc, óxido de zirconio, ácido de aluminio, etc. Se prefiere especialmente carbonato de calcio molido (GCC). El objetivo es la preparación de suspensiones acuosas de los pigmentos mencionados anteriormente (las denominadas

suspensiones de pigmentos).

Los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse de manera especialmente preferente para la preparación de suspensiones de carbonato de calcio, en particular como coadyuvantes de molienda para la molienda en húmedo de carbonato de calcio.

- 5 El carbonato de calcio puede encontrarse a este respecto en forma natural como caliza, creta o mármol o en forma sintética como carbonato de calcio precipitado.

La molienda se realiza de manera continua o discontinua en suspensión acuosa. El contenido en carbonato de calcio se encuentra en esta suspensión por regla general en $\geq 50\%$ en peso, preferentemente en $\geq 60\%$ en peso y de manera especialmente preferente en $\geq 70\%$ en peso. Habitualmente se usan, en cada caso con respecto al carbonato de calcio contenido en la suspensión, del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,3 % al 1,5 % en peso, de los poli(ácidos acrílicos) que van a usarse de acuerdo con la invención. Preferentemente, en estas suspensiones de carbonato de calcio tras la molienda tienen el 95 % de las partículas un tamaño de partícula inferior a 2 μm y el 75 % de las partículas un tamaño de partícula inferior a 1 μm . Según esto se realiza la dispersión o la molienda especialmente de manera energéticamente eficaz, y puede conseguirse una distribución de tamaño uniforme de los pigmentos. Además puede reducirse la duración de la molienda y la suspensión resultante tiene una baja viscosidad. Las suspensiones de carbonato de calcio obtenidas presentan propiedades reológicas excelentes y pueden bombearse aún también tras almacenamiento durante 24 horas. Además éstas son estables a largo plazo, es decir el aumento de la viscosidad con el tiempo es muy bajo.

Las suspensiones de carbonato de calcio preparadas usando los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse de manera excelente como pigmentos blancos en la fabricación de papel y en pinturas así como cargas en termoplásticos. En caso deseado pueden transformarse éstas en forma de polvo antes de su aplicación mediante distintos procedimientos de secado, por ejemplo secado por pulverización, secado por laminación o secado por paletas.

Los homopolímeros o copolímeros de poli(ácido acrílico) obtenidos pueden usarse, sin embargo, lógicamente también para otros fines, por ejemplo en agentes de lavado, agentes de limpieza de la vajilla, agentes de limpieza técnicos, para el tratamiento de agua o como productos químicos del campo petrolífero.

Aparato preferente para la realización del procedimiento continuo de acuerdo con la invención:

Un dispositivo preferente para la realización de la polimerización por radicales continua se explica en más detalle a continuación por medio de la figura 1. Los números de referencia tienen a este respecto el significado mencionado a continuación.

- 1 recipiente
 2 filtro
 3 mezcladora, opcionalmente con microestructura
 4 recipiente
 5 filtro
 6 recipiente
 7 filtro
 8 mezcladora con microestructura
 9 reactor microestructurado, con temperatura regulable
 10 mezcladora, opcionalmente con microestructura, con temperatura regulable
 11 reactor, opcionalmente microestructurado, con temperatura regulable
 12 recipiente de descarga con dispositivo agitador, con temperatura regulable
 13 dispositivo para la separación de componentes de bajo peso molecular

Una mezcla de ácido acrílico y agua así como eventualmente otros comonomeros se conduce desde un recipiente 1 con dispositivos de dosificación y regulación habituales a través de un filtro 2 hacia una mezcladora 3. La mezcladora 3 puede estar realizada opcionalmente como mezcladora con microestructura. Una mezcla de iniciador-agua se alimenta desde un recipiente 4 a través de dispositivos de dosificación y regulación habituales y un filtro 5 igualmente a la mezcladora 3. En la mezcladora 3 se mezclan los dos flujos de materiales líquidos a temperatura ambiente.

La mezcla obtenida de la mezcladora 3 se alimenta a una mezcladora 8. Un agente regulador se alimenta desde un recipiente 6 a través de dispositivos de dosificación y regulación habituales y un filtro 7 igualmente a la mezcladora 8. La mezcladora 8 está realizada como mezcladora con microestructura. Los dos flujos de materiales se mezclan en la mezcladora 8 a temperatura ambiente.

Los dos procesos de mezclado pueden realizarse como alternativa también conjuntamente en un dispositivo de mezclado (3+8).

A las mezcladoras 3 y 8 o al dispositivo de mezclado (3+8) le sigue un reactor microestructurado 9, que puede regularse en temperatura y se hace funcionar a temperatura casi constante, es decir en gran parte de manera isotérmica.

5 Al reactor 9 puede conectarse posteriormente de manera opcional una tercera mezcladora 10 con temperatura regulable, para añadir aditivos, otras soluciones de iniciador etc. La mezcladora 10 puede realizarse eventualmente como mezcladora con microestructura.

Del mismo modo opcionalmente puede estar conectado posteriormente a la tercera mezcladora 10 otro reactor 11 con temperatura regulable. Este reactor 11 puede estar realizado eventualmente como reactor microestructurado.

10 A continuación puede conducirse el producto a un recipiente de descarga 12 con temperatura regulable con dispositivo agitador opcional. En este caso pueden dosificarse eventualmente otros aditivos etc.

En el siguiente dispositivo 13 se separan al menos parcialmente componentes de bajo peso molecular de la solución polimérica.

Los siguientes ejemplos explicarán en más detalle la invención:

Preparación de poli(ácido acrílico):

15 Polímero 1:

Una solución acuosa de ácido acrílico (52 % en peso de ácido acrílico) se mezcló continuamente con una solución acuosa al 3 % en peso de iniciador (diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]) mediante una micromezcladora a temperatura ambiente. El flujo de la solución de ácido acrílico ascendía según esto a 410 g/h y el flujo de la solución de iniciador a 36 g/h. La mezcla obtenida se mezcló a continuación con un flujo de 43 g/h de una solución acuosa al 20 % en peso de mercaptoetanol (agente regulador) por medio de una segunda micromezcladora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción obtenida se bombeó a continuación mediante dos reactores con mezcladora estática calentados previamente hasta 80 °C conectados en serie con un volumen de reacción de en cada caso 10 ml, constituidos por el material de acero inoxidable (1.4571), con una velocidad de flujo constante. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción ascendía aproximadamente a 2 ½ min. A continuación en un capilar de reacción conectado en serie y calentado previamente hasta 80 °C constituido por el material de acero inoxidable (1.4571) con 3 mm de diámetro interno y 10 m de longitud se realizó la neutralización con una solución acuosa de hidróxido de sodio (50 % en peso), ajustándose un flujo de 72 g/h. Las propiedades de los polímeros obtenidos están resumidas en la tabla 1.

La solución de poli(ácido acrílico) obtenida se trató posteriormente de distinto modo.

30 Polímeros 2 a 4:

Una solución acuosa de ácido acrílico (aproximadamente el 44 % en peso de ácido acrílico) se mezcló continuamente con una solución acuosa al 3 % en peso de iniciador (peroxodisulfato de amonio) mediante una micromezcladora a temperatura ambiente. El flujo de la solución de ácido acrílico ascendía según esto a 570 g/h y el de la solución de iniciador a 84 g/h. La mezcla obtenida se mezcló a continuación con un flujo de 43 g/h de una solución acuosa aproximadamente al 59 % en peso de hipofosfito de sodio (agente regulador) por medio de una segunda micromezcladora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción obtenida se bombeó a continuación mediante dos reactores con mezcladora estática calentados previamente hasta la temperatura de ensayo deseada conectados en serie con un volumen de reacción de en cada caso 10 ml, constituidos por el material de acero inoxidable (1.4571), con una velocidad de flujo constante. La mezcla obtenida se dejó reaccionar posteriormente para completar la reacción en un capilar de reacción conectado en serie, calentado previamente hasta la correspondiente temperatura de ensayo constituido por el material de acero inoxidable (1.4571) con 3 mm de diámetro interno y 10 m de longitud. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción incluyendo la zona de reacción posterior ascendía aproximadamente a 3 ½ min. Se realizaron tres ensayos, o sea con una temperatura de reacción de 80 °C, 100 °C y 120 °C. Las propiedades de los polímeros obtenidos están resumidas en la tabla 1.

Polímero 5:

Dosificación intermedia del iniciador tras la primera zona de reacción

50 Se mezcla en la micromezcladora a temperatura ambiente. El flujo de la solución de ácido acrílico ascendía según esto a 570 g/h y el de la solución de iniciador a 84 g/h. La mezcla obtenida se mezcló a continuación con un flujo de 43 g/h de una solución acuosa aproximadamente al 59 % en peso de hipofosfito de sodio (agente regulador) por medio de una segunda micromezcladora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción obtenida se bombeó a continuación mediante dos reactores con mezcladora estática calentados previamente hasta la temperatura de ensayo deseada conectados en serie con un volumen de reacción de en cada caso 10 ml, constituidos por el material de acero inoxidable (1.4571), con una velocidad de flujo constante. Adicionalmente se dosificó entre los dos

reactores con mezcladora estática conectados en serie una solución acuosa de iniciador al 3 % en peso (peroxodisulfato de amonio) en un flujo de 42 g/h a la mezcla de reacción. La mezcla obtenida se dejó reaccionar posteriormente para completar la reacción en un capilar de reacción conectado en serie, calentado previamente hasta la correspondiente temperatura de ensayo constituido por el material de acero inoxidable (1.4571) con 3 mm de diámetro interno y 10 m de longitud. Las propiedades de los polímeros obtenidos están resumidas en la tabla 1.

Polímero 6:

Solución acuosa de poli(ácido acrílico) habitual en el comercio, preparada por medio de un procedimiento discontinuo habitual. $M_n = 3950$ g/mol, $M_w = 8300$ g/mol, $M_w / M_n = 2,1$.

Tratamiento posterior:

10 Procedimiento 1: tratamiento posterior químico con peróxido de hidrógeno (comparación)

En un matraz redondo de 250 ml se dispusieron 146 g de la solución acuosa del polímero 1 y se calentaron bajo atmósfera de nitrógeno en un baño de aceite hasta 90 °C. A continuación se añadieron 15 g de solución acuosa de peróxido de hidrógeno (50 % en peso), se agitaron durante 2 horas a 90 °C y se enfriaron a continuación hasta temperatura ambiente.

15 El contenido en sólidos de la solución polimérica ascendía entonces al 40,4 % en peso; un análisis de CPG dio como resultado un peso molecular promediado en número M_n de 3300 g/mol y un peso molecular promediado en peso M_w de 6500 g/mol ($M_w/M_n = 2,0$).

Procedimiento 2: tratamiento posterior físico mediante destilación con vapor de agua

20 En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 100 g de solución acuosa del polímero 1 y se calentaron en un baño de aceite hasta 100 °C. A través de un tubo flexible de teflón se condujeron en el intervalo de una hora 600 g de vapor de agua (100 °C) con presión atmosférica a la solución de poli(ácido acrílico) y se condensaron los vapores que se escapan. A continuación se extrajo la solución polimérica y se ajustó en un rotavapor el contenido en sólidos deseado (40 %).

Procedimiento 3: tratamiento posterior físico mediante ultrafiltración

25 Una membrana (Roth - Zellutrans, 45 mm de ancho, 50 cm de largo, 6,42 ml/cm de volumen, MWCO: Nominal 1000) se remojó durante 20 min en agua completamente desalinizada y a continuación se lavó. Se introdujeron 100 g de la solución acuosa de polímero 1 en la membrana tubular, se cerró y se colocó el tubo flexible cerrado en un cubo alargado con 5 l de agua completamente desalinizada. Tras 60 min se sustituye este agua por agua fresca y se deja reposar durante otras 2,5 h.

30 A continuación se extrae el contenido del tubo flexible y se concentra en un rotavapor hasta aproximadamente un 40 % del volumen original. La muestra se introduce de nuevo en una membrana de tubo flexible y se repite el procedimiento.

El contenido en sólidos hallado tras la segunda etapa de ultrafiltración ascendía al 25,3 % en peso. Los resultados del tratamiento posterior están agrupados en la tabla 1.

35 Uso como coadyuvante de molienda:

Para someter a ensayo las soluciones de poli(ácido acrílico) preparadas se realiza en cada caso una molienda con un dispositivo de dispersión.

40 Para ello se mezclan en cada caso 300 g de carbonato de calcio y 600 g de perlas de cerámica y se disponen en un recipiente de doble pared de 500 ml (relleno con agua corriente). A continuación se añaden 100 g de una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (3 % en peso de poli(ácido acrílico)) del poli(ácido acrílico) que va a someterse a ensayo. La molienda se realiza por medio de una unidad de molienda del tipo Dispermat AE-C (fabricante VMA-Getzmann) con un agitador de paletas cruzadas con un número de revoluciones de 1200 r/min. Cuando el 97 % del pigmento tiene un tamaño de partícula (TGV) inferior a 1 μm , se finaliza la molienda (aproximadamente 70 min, aparato para la determinación del TGV por medio de difracción de láser: Horiba tipo LA-920). Tras la molienda se filtra la suspensión para la separación de las perlas cerámicas a través de un filtro de 780 μm con ayuda de un embudo Büchner de porcelana y se ajusta el contenido en sólidos de la suspensión hasta el 77 %. La viscosidad de la suspensión se determina inmediatamente tras 24 h y tras 168 h con ayuda de un viscosímetro Brookfield DV II (con n.º de husillo 3).

50 En principio se aplica que existen buenas propiedades de aplicación técnica en pinturas de revestimiento de papel con suspensiones de pigmentos, en las que al menos el 90 % de las partículas de pigmento presentan un tamaño de partícula de < 2 μm y la suspensión puede bombearse aún tras un tiempo de almacenamiento de 24 h.

Los resultados de los ensayos de dispersión están agrupados en la tabla 2.

Discusión de los resultados

5 Los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos muestran que la combinación de una preparación continua de poli(ácido acrílico) seguida de la separación de componentes de bajo peso molecular conduce a un poli(ácido acrílico) especialmente de alta calidad cualitativamente. En ensayos para la dispersión de dispersiones de carbonato de calcio conduce el uso de este poli(ácido acrílico) a dispersiones de CaCO_3 que presentan una viscosidad especialmente baja.

Ya la polimerización continua sola conduce a una dispersión con una viscosidad claramente más baja en comparación con un poli(ácido acrílico) comparable en cuanto a la masa molar, que se preparó sin embargo de manera convencional por medio de polimerización discontinua.

10

Tabla 1: agrupación de los resultados de los ensayos de polimerización

N.º de ejemplo	Polímero usado	Temperatura de polimerización	Procedimiento de tratamiento posterior	Propiedades de polímero			Comentario
				M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	
Ejemplo comparativo 1	polímero 1	80 °C	-	3300	6500	2,0	contenido en monómeros residual < 1000 ppm, olor fuerte
Ejemplo comparativo 2	polímero 1	80 °C	procedimiento 1				ninguna modificación de color de la solución polimérica, sin embargo una reducción fuerte del olor.
Ejemplo 1	polímero 1	80 °C	procedimiento 2				ninguna modificación de color de la solución polimérica, sin embargo una reducción fuerte del olor.
Ejemplo 2	polímero 1	80 °C	procedimiento 3				ninguna modificación de color de la solución polimérica, sin embargo una reducción fuerte del olor.
Ejemplo 3 x	polímero 2	80 °C	-	4700	14900	3,2	contenido en monómeros residual 2700 ppm
Ejemplo 4 x	polímero 3	100 °C	-	3300	10200	3,1	contenido en monómeros residual < 20 ppm
Ejemplo 5 x	polímero 4	120 °C	-	2900	8200	2,9	contenido en monómeros residual 2600 ppm
Ejemplo 6 x	polímero 5	120 °C	-	-	-	-	contenido en monómeros residual < 20 ppm
Ejemplo comparativo 3	polímero 6		-	3950	8300	2,1	preparación convencional en el procedimiento discontinuo, olor fuerte
Ejemplo comparativo 4	polímero 6		procedimiento 1				clara reducción del olor
x no de acuerdo con la invención							

Tabla 2: resultados de la dispersión de carbonato de calcio (n.d. no determinado)

N.º de ejemplo	Polímero usado	Procedimiento de tratamiento posterior	Contenido en sólidos de la suspensión [%]	Proporción de tamaño de partícula [%]		Viscosidad			
				< 1 µm	< 2 µm	inmediatamente	tras 1 h	tras 24 h	tras 168 h
Ejemplo comparativo 1	polímero 1	-	77	98,2	100	201	289	373	722
Ejemplo comparativo 2	polímero 1	procedimiento 1 oxidación con H ₂ O ₂	77	97,5	99,6	209	376	667	1386
Ejemplo 1	polímero 1	procedimiento 2 destilación con vapor	77	97,5	100	192	301	392	527
Ejemplo 2	polímero 1	procedimiento 3 ultrafiltración	77	97,2	100	278	383	444	528
Ejemplo comparativo 3	polímero 6	-	77	98	100	n.d.	n.d.	n.d.	2981
Ejemplo comparativo 4	polímero 6	procedimiento 1 oxidación con H ₂ O ₂	77	98	100	157	392	2296	> 5000

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico por medio de polimerización por radicales de ácido acrílico así como opcionalmente comonomeros solubles en agua, monoetilénicamente insaturados en medio acuoso en presencia de al menos un iniciador soluble en agua y de al menos un agente regulador soluble en agua, en el que
- la cantidad de ácido acrílico asciende al menos al 50 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros juntos y
 - la masa molar promediada en número M_n del homopolímero o del copolímero asciende a de 1.000 g/mol a 20.000 g/mol,
- caracterizado porque** se realiza la polimerización por medio de un procedimiento continuo que comprende al menos las siguientes etapas:
- (la) dosificar de manera continua los productos de partida así como agua en una unidad de mezclado, que comprende al menos una mezcladora con microestructuras, encontrándose la dimensión característica de la mezcladora (la extensión más pequeña perpendicular a la dirección de flujo) en el intervalo de 1 μm a 10.000 μm y mezclar los productos de partida en la unidad de mezclado a una temperatura T_M , así como
- (lb) polimerizar por radicales de manera continua, conduciéndose la mezcla de reacción acuosa obtenida a través de al menos una zona de reacción con microestructuras, ascendiendo la dimensión característica de la zona de reacción (la extensión más pequeña perpendicular a la dirección de flujo) a de 0,1 mm a 30 mm y regulándose la temperatura de la zona de reacción de un medio de regulación de la temperatura a una temperatura T_{objetivo} en el intervalo de 10 °C a 200 °C, calentándose la mezcla de reacción en una primera zona (observada en la dirección de flujo) de la zona de reacción, y ascendiendo tras recorrer la zona de calentamiento la diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura T_{objetivo} y la verdadera temperatura T_R en cualquier punto de la zona de reacción tras la zona de calentamiento en cuestión a $|T_R - T_{\text{objetivo}}| \leq 50$ K, con la condición de que T_{objetivo} sea mayor que la temperatura de mezclado T_M ,
- y en el que se separan al menos parcialmente tras la polimerización en otra etapa de procedimiento (II) componentes de bajo peso molecular con una masa molar $M_n \leq 1.000$ g/mol de la solución polimérica acuosa obtenida por medio de procedimientos de separación físicos o físico-químicos seleccionados del grupo de
- separación mediante extracción usando vapor de agua, gases inertes o disolventes,
 - procedimientos de absorción,
 - procedimientos cromatográficos o
 - procedimientos osmóticos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se mezclan entre sí en la etapa (la) al menos una solución de ácido acrílico en agua, una solución de al menos un iniciador en agua y al menos un agente regulador.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** T_{objetivo} es al menos 10 K mayor que T_M .
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** T_M asciende a de 10 °C a 30 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la diferencia de temperatura es $\Delta T = |T_R - T_{\text{objetivo}}| \leq 20$ K.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** T_{objetivo} asciende a de 50 °C a 200 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en la etapa (lb) el tiempo de permanencia t_R en el interior de la zona de reacción asciende a de 5 s a 30 min.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la al menos una zona de reacción, el producto del coeficiente de transferencia de calor y la superficie de transferencia de calor específica de volumen es mayor de 12.500 W/m³K.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se realiza la separación de componentes volátiles por medio de destilación con vapor de agua.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, conduciéndose vapor de agua a través de la solución polimérica acuosa en ebullición.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicación 9 o 10, **caracterizado porque** la cantidad del vapor de agua conducido a su través asciende a del 50 % al 1.000 % en peso, con respecto a la cantidad de la solución polimérica

acuosa.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se realiza la separación de componentes volátiles por medio de ultrafiltración usando una membrana que puede separar sustancias con un M_n de ≤ 1.000 g/mol.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** se realiza la ultrafiltración con una presión de 10 kPa a 5.000 kPa.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la polidispersidad del homopolímero o del copolímero del ácido acrílico M_w / M_n es $\leq 2,5$.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la cantidad de ácido acrílico asciende al menos al 95 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros juntos.

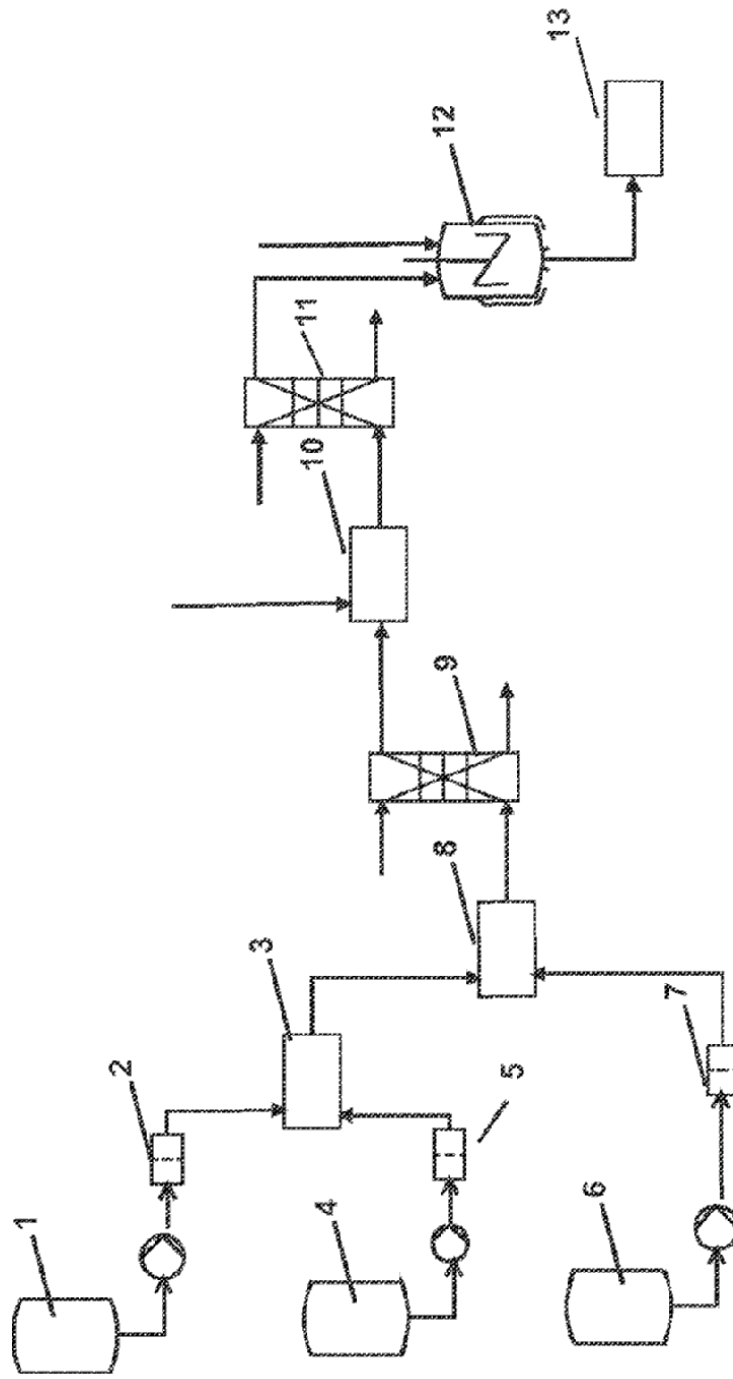


Figura 1

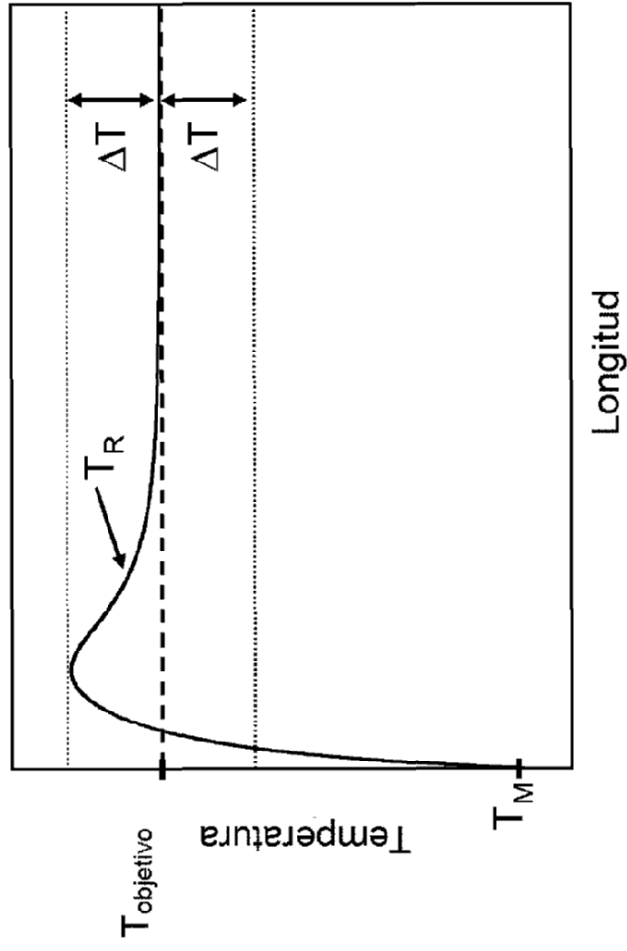


Figura 2

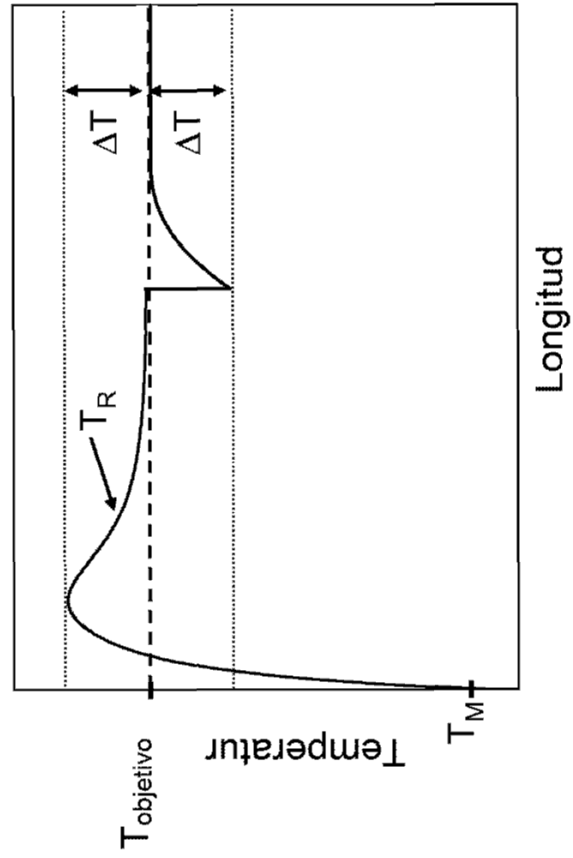


Figura 3