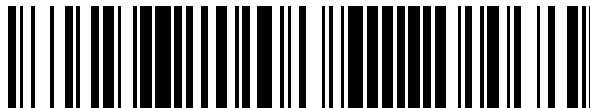


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 787**

51 Int. Cl.:

**C08F 283/06** (2006.01)

**B01J 19/24** (2006.01)

**B01J 19/00** (2006.01)

**C09D 151/08** (2006.01)

**C09J 151/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2013 PCT/EP2013/054673**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13132042**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013 E 13709401 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2822981**

54 Título: **Procedimiento continuo de síntesis de polímeros de injerto en base a poliéteres**

30 Prioridad:

**09.03.2012 EP 12158794**

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

**26.10.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EL-TOUFALI, FAISSAL-ALI;  
HEUSSLER, MICHAELA;  
SCHWEDE, CHRISTIAN;  
FLORES-FIGUEROA, AARON;  
DOBRAWA, RAINER;  
BOECKH, DIETER;  
LOTH, WOLFGANG y  
KONRAD, GERD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 587 787 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 continuo de síntesis de polímeros de injerto en base a poliéteres

La invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de polímeros de injerto anfífilicos, en el que un componente de éster de vinilo (B) compuesto por acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y, si se desea, un monómero etilénicamente insaturado (B2) adicional, se polimeriza en presencia de un óxido de polialquileno (A), un iniciador formador de radicales libres (C) y, si se desea, un aditivo (B), a una temperatura de polimerización media a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición de 1 a 500 min, en al menos un segmento reactor tubular con un lado de alimentación y un lado de salida, a través del que fluye la mezcla de reacción que comprende al menos una parte de los componentes (A) a (C), en el que al menos dos segmentos tubulares están conectados en serie, en el que el primer segmento reactor tubular tiene un primer lado de alimentación y un primer lado de salida, en el que el primer segmento reactor tubular está conectado al segundo segmento reactor tubular a través del primer lado de salida que corresponde al segundo lado de alimentación del segundo segmento tubular y mediante lo cual se retira al menos una corriente de reciclado desde el lado de salida de al menos un segmento reactor tubular y se recicla en el lado de entrada de uno de los segmentos reactores tubulares.

15 **Antecedentes de la invención**

Los polímeros de injerto en base a óxidos de alquileno y ésteres de vinilo, en particular acetato de vinilo, se conocen de los documentos de Patente DE-B-1 077 430 y GB-B-922 457. Se preparan mediante polimerización del éster de vinilo en presencia del óxido de polialquileno, usándose el iniciador peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo o peróxido de diacetilo. En los ejemplos de estos documentos, el procedimiento es preparar una solución a partir de todos los reactivos. Esta solución se calienta directamente a la temperatura de polimerización o se carga inicialmente solo una parte y se calienta o se dosifica la mayoría. En la primera variante, también es posible que estén presentes mayores cantidades de disolvente tales como acetato de metilo o metanol (100 % o 72 % en base a la cantidad de polialquilenglicol y éster de vinilo). Se mencionan meramente procedimientos adicionales en el documento de Patente GB-B-922 457 pero no se usan en los ejemplos para preparar los polímeros de injerto.

De acuerdo con los documentos de Patente EP-A-219 048 y EP-285 037, los polímeros de injerto en base a óxidos de polialquileno y ésteres de vinilo son adecuados como inhibidores de engrisecimiento en el lavado y después del tratamiento de tejidos que comprenden fibras sintéticas. Para este fin, los documentos de Patente EP-A-285 935 y EP-285 038 también recomiendan polímeros de injerto que comprenden acrilato de metilo o N-vinilpirrolidona en forma copolimerizada como un monómero de injerto adicional. Para la preparación de los polímeros de injerto usados en los ejemplos, no se da ningún dato específico y se hace referencia meramente en términos generales a los documentos de Patente DE-B-1 077 430 y GB-B-922 457.

El documento de Patente WO 2009/013202 A1 describe un procedimiento para preparar copolímeros en forma sólida en el que los copolímeros se obtienen mediante polimerización iniciada por radicales libres de una mezcla de un 30 a un 80 % en peso de N-vinillactama, de un 10 a un 50 % en peso de acetato de vinilo y de un 10 a un 50 % en peso de un poliéter, en presencia de al menos un disolvente, con la condición de que la suma es un 100 % en peso, caracterizado porque los disolventes se retiran de la mezcla de polimerización con la ayuda de una extrusora.

El documento de Patente WO 2007/138054 A1 se refiere a nuevos detergentes para ropa y composiciones de limpieza que comprenden nuevos polímeros de injerto anfífilicos en base a óxidos de polialquileno (A) solubles en agua como base de injerto y cadenas laterales formadas mediante polimerización de un componente (B) de éster de vinilo, teniendo dichos polímeros un promedio de  $\leq 1$  sitios de injerto por 50 unidades de óxido de alquileno y masas molares promedio  $M_w$  de 3000 a 100.000 g/mol. La invención también se refiere al uso de estos polímeros de injerto anfífilicos como aditivo de desprendimiento de suciedad/promotor para detergentes para ropa y composiciones de limpieza.

El documento de Patente DE 10 2006 055 473 A1 describe un procedimiento para la preparación de polímeros de injerto en base a poliéteres y ésteres de vinilo por conversión de poliéteres, éster de vinilo y monómeros hidrófobos adicionales en presencia de un disolvente orgánico y un iniciador de polimerización formador de radicales en condiciones de reflujo.

El documento de Patente WO 2011/054789 A1 se refiere a un procedimiento para producir soluciones acuosas de homo o copolímeros de ácido acrílico por medio de polimerización radicalaria de ácido acrílico y comonómeros insaturados de monoetileno solubles en agua opcionales en un medio acuoso en presencia de al menos un iniciador soluble en agua y al menos un regulador soluble en agua, en el que la polimerización se realiza por medio de un procedimiento continuo, y en el que los componentes de bajo peso molecular se separan al menos parcialmente de la solución acuosa de polímero obtenida después de la polimerización. Se usan preferentemente mezcladoras y reactores microestructurados para la polimerización. Se usan preferentemente al menos un reactor y/o una mezcladora que tienen microestructuras para el procedimiento.

El documento de Patente DE 102 45 858 A1 describe el uso de polímeros de injerto formadores de película solubles en agua o dispersables en agua que se pueden obtener mediante polimerización radicalaria de un éster de vinilo de un ácido carbónico alifático  $C_1$  a  $C_{24}$  en presencia de poliéter con un peso molecular promedio de al menos

300 g/mol.

El documento de Patente WO 2009/133186 A1 se refiere a un procedimiento para la producción continua de un polímero mediante polimerización radicalaria, en el que se mezclan al menos tres materiales con microestructuras en una o más mezcladoras y a continuación se polimerizan en al menos una zona de reacción.

5 El documento de Patente DE 198 14 739 A1 describe el uso de polímeros de injerto en base a óxido de polialquileno como solubilizantes. Los polímeros de injerto se pueden obtener por injerto de

a) óxido de polialquileno con

b) al menos un monómero, seleccionado entre el grupo

b<sub>1</sub>) ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> insaturados monoetilénicos;

10 b<sub>2</sub>) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alifáticos;

b<sub>3</sub>) alquil C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> vinil éteres;

b<sub>4</sub>) amidas *N*-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituidas de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> insaturados monoetilénicos

b<sub>5</sub>) amidas *N,N*-dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituidas de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> insaturados monoetilénicos como solubilizantes.

15 El documento de Patente WO 2007/138053 A1 describe nuevos polímeros de injerto anfífilicos en base a óxidos de polialquileno (A) solubles en agua como base de injerto y cadenas laterales formadas mediante polimerización de un componente de éster de vinilo (B), teniendo dichos polímeros un promedio de  $\leq 1$  sitios de injerto por 50 unidades de óxido de alquileno y masas molares promedio  $M_w$  de 3000 a 100.000 g/mol. El procedimiento de la invención describe el procedimiento semicontinuo mediante el que el reactor usado es preferentemente un tanque agitado.

20 El documento de Patente WO 2011/061076 A1 describe un procedimiento para producir copolímeros de injerto, en base a poliéteres y ésteres de vinilo por conversión de poliéter, ésteres de vinilo, y monómeros hidrófobos adicionales en presencia de un disolvente orgánico y un iniciador de polimerización formador de radicales en condiciones de flujo de retorno.

25 El documento de Patente EP 0 903 175 A2 desvela un procedimiento continuo para polimerizar un monómero de vinilo, enfriado con agua supercalentada.

Los procedimientos para la preparación de polímeros de injerto en base a óxidos de polialquileno están limitados por sus parámetros de procedimiento, dado que la retirada de calor representa un aspecto de seguridad considerable. Por esta razón, se requieren mayores tiempos de reacción, habitualmente de varias horas. Por lo tanto, los polímeros de injerto anfífilicos obtenidos en procedimientos semicontinuos, que se caracterizan por parámetros de procedimiento limitados, se encuentran restringidos en las variaciones de estructura. Como resultado, son difíciles de controlar la naturaleza de las cadenas de injerto y su distribución de peso molecular y su distribución de peso molecular, que influyen en la estructura y la polaridad de los polímeros de injerto.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros de injerto anfífilicos que permita tiempos de reacción reducidos, un mejor rendimiento de espacio-tiempo y una selección más flexible de los parámetros de procedimiento. Además de esto, es un objeto de la invención proporcionar polímeros de injerto anfífilicos con una distribución de polaridad más amplia.

35 Estos objetos se consiguen mediante un procedimiento continuo para la preparación de polímeros de injerto anfífilicos, en el que un componente de éster de vinilo (B) compuesto por acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y, si se desea, un monómero etilénicamente insaturado (B2) adicional, se polimerizan en presencia de un óxido de polialquileno (A), un iniciador formador de radicales libres (C) y, si se desea, un aditivo (D), a una temperatura media de polimerización a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición de 1 a 500 min, en al menos un segmento reactor tubular con un lado de alimentación y un lado de salida, a través del que fluye la mezcla de reacción que comprende al menos una parte de los componentes (A) a (C), y si se desea (D), en el que al menos dos segmentos tubulares están conectados en serie, en el que el primer segmento reactor tubular tiene un primer lado de alimentación y un primer lado de salida, en el que el primer segmento reactor tubular está conectado al segundo segmento reactor tubular a través del primer lado de salida que corresponde al segundo lado de alimentación del segundo segmento tubular y mediante lo cual se retira al menos una corriente de reciclado desde el lado de salida de al menos un segmento reactor tubular y se recicla en el lado de entrada de uno de los segmentos reactores tubulares.

40 Preferentemente, el procedimiento continuo de la invención para la preparación en un reactor tubular de polímeros de injerto anfífilicos se caracteriza por un aumento en el rendimiento de espacio-tiempo, en particular 2-50 veces. Además, la preparación de los polímeros de injerto anfífilicos de la invención consume menos espacio, debido a que el reactor tubular es más pequeño que los procedimientos que trabajan en variaciones semicontinuas y no existe ningún problema de formación de espuma de modo que pueden funcionar hidráulicamente llenos. Se puede entender hidráulicamente lleno, en el sentido de la presente invención, como un reactor completamente lleno con líquido y que de ese modo evita una fase gaseosa. Dado que el procedimiento de la invención no produce ninguna fase gaseosa, no puede tener lugar ninguna condensación de monómero durante el procedimiento. Por lo tanto, se puede obtener una mezcla homogénea en este procedimiento continuo. Además de esto, la temperatura y la presión

se pueden aumentar en comparación con los procedimientos semicontinuos.

El óxido de polialquileno es preferentemente soluble en agua, en el que soluble en agua, en el sentido de la presente invención, significa un óxido de polialquileno del que al menos un 50 % en peso es soluble en agua.

En el sentido de la presente invención, un óxido de polialquileno se puede referir a polietilenglicol.

5 En el sentido de la presente invención, una corriente se puede entender como un compuesto en forma líquida, mediante lo cual el componente se mueve a expensas de una fuerza. Este movimiento se puede realizar, por ejemplo, mediante una bomba. La corriente también puede ser una mezcla de compuestos, en particular con disolventes.

10 En una realización más de la presente invención, la temperatura de polimerización media es la temperatura a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición de 1 a 400 min, preferentemente de 2 a 300 min y particularmente de 3 a 150 min.

En una realización más de la presente invención, el segmento reactor tubular también se puede llenar con anillos de Raschig.

15 La polimerización tienen lugar en al menos dos segmentos reactores tubulares conectados en serie. El procedimiento de polimerización de acuerdo con la presente invención se puede realizar en diversos tipos de segmentos reactores tubulares, por ejemplo de un tipo o longitud diferentes. En una realización, dos segmentos reactores tubulares están conectados en serie y un segmento reactor tubular está conectado en paralelo a ellos.

20 Preferentemente, en el segmento reactor tubular la corriente de la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de polimerización media T1 a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición de 1 a 500 min y al menos uno de los componentes (A), (B), (C) o (D) se dosifica en el lado de alimentación a una temperatura T2 a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición superior a 500 min.

25 En el procedimiento continuo, al menos dos segmentos tubulares están conectados en serie, en el que el primer segmento reactor tubular tiene un primer lado de alimentación y un primer lado de salida, en el que el primer segmento reactor tubular está conectado al segundo segmento reactor tubular a través del primer lado de salida que corresponde al segundo lado de alimentación del segundo segmento tubular y mediante lo cual se retira al menos una corriente de reciclado desde el lado de salida de al menos un segmento reactor tubular y se recicla en el lado de entrada de uno de los segmentos reactores tubulares. Por ejemplo, los segmentos reactores tubulares pueden estar conectados en serie, mediante lo cual se retira una corriente de reciclado desde el lado de salida del segundo segmento reactor tubular y se recicla en el lado de alimentación del primer o el segundo segmentos reactores tubulares. En una realización más, dos segmentos reactores tubulares pueden estar conectados en serie, mediante lo cual se retira una corriente de reciclado desde el lado de salida del primer segmento reactor tubular y se recicla en el lado de alimentación del primer segmento reactor tubular. En el sentido de la presente invención, una corriente de reciclado se puede entender como un bucle.

35 En una realización preferente del procedimiento continuo, la proporción de la corriente de reciclado con respecto a la corriente de alimentación está entre 1 y 1000, preferentemente en peso. Preferentemente, la proporción está entre 2 y 200, en particular entre 3 y 100 y de forma especialmente preferente entre 10 y 50. La corriente que alimentación es la corriente donde entra la corriente de reciclado.

40 En una realización preferente del procedimiento continuo se introduce un 90 - 100 % de la cantidad total del componente (A) en el primer lado de alimentación, se introduce un 0 - 60 % de la cantidad total del componente (B) en el primer lado de alimentación, se introduce un 10 -60 % de la cantidad total del componente (C) en el primer lado de alimentación, si se desea, se introduce un 0 - 100 % de la cantidad total del componente (D) en el primer lado de alimentación, mediante lo cual la cantidad restante de los componentes (A) a (D) se introduce después del primer segmento reactor tubular en al menos un lado de salida o entrada de un segmento reactor tubular posterior. Las cantidades totales de los componentes corresponden a la cantidad completa que se alimenta en el procedimiento continuo sin incluir la cantidad de la corriente de reciclado. La cantidad restante de cada componente también se puede suministrar en diversas fracciones en los lados de alimentación después del primer segmento reactor tubular.

45 Preferentemente, se introduce un 100 % de la cantidad total del componente (A) en el primer lado de alimentación, se introduce un 5 - 60 % de la cantidad total del componente (B) en el primer lado de alimentación, se introduce un 10 - 60 % de la cantidad total del componente (C) en el primer lado de alimentación, si se desea, se introduce un 20 - 100 % de la cantidad total del componente (D) en el primer lado de alimentación, mediante lo cual la cantidad restante de los componentes (A) a (D) se introduce después del primer segmento reactor tubular en al menos un lado de salida o entrada de un segmento reactor tubular posterior, y más preferentemente, se introduce un 100 % de la cantidad total del componente (A) en el primer lado de alimentación, se introduce un 20 - 40 % de la cantidad total del componente (B) en el primer lado de alimentación, se introduce un 10 - 50 % de la cantidad total del componente (C) en el primer lado de alimentación, si se desea, se introduce un 90 - 100 % de la cantidad total del componente (D) en el primer lado de alimentación, mediante lo cual la cantidad restante de los componentes (A) a (D) se introduce después del primer segmento reactor tubular en al menos un lado de salida o entrada de un segmento

reactor tubular posterior.

En una realización preferente del procedimiento continuo, se usan de un 15 a un 85 % en peso de un componente de éster de vinilo (B), compuesto por un 70 a un 100 % en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y de un 0 a un 30 % en peso del monómero etilénicamente insaturado adicional (B2), de un 15 a un 70 % en peso del

5

óxido de polialquileno (A) de masa molecular promedio  $M_n$  de 1000 a 20000 g/mol, de un 0,1 a un 3 % en peso, en base al compuesto (B), del iniciador formador de radicales libres (C) y de un 0 a un 40 % en peso, en base a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un aditivo (D), por lo que la suma de lo cual es en total un 100 %.

En particular, se usan de un 20 a un 70 %, en peso del componente de éster de vinilo (B), de un 25 a un 60 % en peso de un óxido de polialquileno soluble en agua (A) de masa molecular promedio  $M_n$  de 1000 a 20000 g/mol, de un 0,2 a un 2,5 % en peso en base al componente (B), del iniciador formador de radicales libres (C) y de un 0 a un 30 % en peso, en base a la suma de los componentes (A), (B) y (C) de un aditivo, por lo que la suma de lo cual es en total un 100 %.

10

Los polímeros de injerto de acetato de polivinilo (PVAc) injertados en polietilenglicol (PEG) son polímeros anfífilos con una polaridad que depende principalmente de la proporción de polietilenglicol como parte hidrófila y de acetato de polivinilo como parte hidrófoba y su cantidad de cadenas de polímero injertadas individuales. Mayores cantidades de acetato de vinilo en los polímeros hacen el polímero más apolar, mientras que el aumento de la cantidad de PEG hace el polímero más polar. Esto se puede controlar mediante la proporción de PEG y VAc en la reacción de polimerización. La distribución de la polaridad se puede evaluar mediante GPEC (cromatografía por elución de polímero en gradiente). Mientras que los polímeros preparados de acuerdo con el estado de la técnica exhiben una

distribución de polaridad reducida, descrita como  $\sigma$  con respecto a PEG y PVAc como un patrón, los polímeros con la misma proporción en peso de polietilenglicol/acetato de vinilo (PEG/VAc) que se preparan mediante el procedimiento de la invención exhiben una amplia distribución de polaridad. Además, mientras que los polímeros preparados de acuerdo con el estado de la técnica exhiben una baja polaridad, descrita como  $\mu$  con respecto a PEG y PVAc como un patrón, los polímeros con la misma proporción en peso de PEG/VAc que se preparan mediante el procedimiento de la invención exhiben una mayor polaridad, es decir, son en total más hidrófilos. Una amplia distribución de polaridad puede ser ventajosa especialmente cuando los polímeros se usan como dispersantes, emulgentes o solubilizantes en mezclas de múltiples componentes, debido a que para cada uno de los componentes, un polímero con la polaridad coincidente está presente en un polímero con amplia distribución de polaridad.

15

20

25

30

Algunos óxidos de polialquileno solubles en agua adecuados para formar la base de injerto (A) son, en principio, todo los polímeros en base a óxidos de alquileno  $C_2$ - $C_4$  que comprenden al menos un 30 % en peso.

En otra realización, los óxidos de polialquileno (A) tienen preferentemente una baja polidispersidad  $M_w/M_n$ , mientras que  $M_w$  se refiere al peso molecular promedio en peso y  $M_n$  se refiere al peso molecular promedio en número. Su polidispersidad es preferentemente  $< 2,5$ .

35

Los óxidos de polialquileno (A) pueden ser los correspondientes polialquilenglicoles en forma libre, es decir, con grupos terminales OH, pero también se pueden proteger en uno o ambos grupos terminales. Algunos grupos terminales adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo  $C_1$ - $C_{25}$ , fenilo y alquilfenilo  $C_1$ - $C_{14}$ .

Algunos ejemplos específicos de óxidos de polialquileno (A) particularmente adecuados incluyen:

40

(A1) polietilenglicoles que pueden estar protegidos en uno o ambos grupos terminales, especialmente con grupos alquilo  $C_1$ - $C_{25}$ , pero preferentemente no están eterificados, y tienen masas molares promedio  $M_n$  preferentemente de 1500 a 20000 g/mol, más preferentemente de 2500 a 15000 g/mol;

45

(A2) copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y/o óxido de butileno con un contenido de óxido de etileno de al menos un 50 % en peso, que asimismo pueden estar protegidos en uno o ambos grupos terminales, especialmente con grupos alquilo  $C_1$ - $C_{25}$ , pero preferentemente no están eterificados, y tienen masas molares promedio  $M_n$  preferentemente de 1500 a 20000 g/mol, más preferentemente de 2500 a 15000 g/mol;

(A3) productos de extensión de cadena que tienen masas molares promedio, en particular, de 2500 a 20000 g/mol, que se pueden obtener por reacción de polietilenglicoles (A1) que tienen masas molares promedio  $M_n$  de 200 a 5000 g/mol o copolímeros (A2) que tienen masas molares promedio  $M_n$  de 200 a 5000 g/mol con ácidos dicarboxílicos  $C_2$ - $C_{12}$  o ésteres dicarboxílicos o diisocianatos  $C_6$ - $C_{18}$ .

50

Las bases de injerto (A) preferentes son los polietilenglicoles (A1).

Las cadenas laterales de los polímeros de injerto de la invención se forman mediante polimerización de un componente de éster de vinilo (B) en presencia de la base de injerto (A).

El componente de éster de vinilo (B) puede consistir de forma ventajosa en (B1) acetato de vinilo o propionato de vinilo o en mezclas de acetato de vinilo y propionato de vinilo, dándose preferencia particular al acetato de vinilo como el componente de éster de vinilo (B).

55

Sin embargo, las cadenas laterales del polímero de injerto también se pueden formar mediante copolimerización de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y un monómero etilénicamente insaturado adicional (B2). La fracción de monómero (B2) en el componente de éster de vinilo (B) puede ser de hasta un 30 % en peso, que corresponde a un contenido en el polímero de injerto de (B2) de un 24 % en peso.

- 5 Algunos comonómeros adecuados (B2) son, por ejemplo, ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y sus derivados, tales como ésteres, amidas y anhídridos, y estireno. Por supuesto, también es posible usar mezclas de diferentes comonómeros.

10 Para los fines de la presente invención, el prefijo (met) escrito antes de un compuesto significa el respectivo compuesto sin sustituir y/o el compuesto sustituido con el grupo metilo. Por ejemplo, "ácido (met)acrílico" significa ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato, (met)acrilamida significa acrilamida y/o metacrilamida.

Algunos ejemplos específicos incluyen: ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> e hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (met)acrilamida, mediante lo cual el resto alquilo puede ser ramificado o lineal.

- 15 N,N-di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) (met)acrilamida, ácido maleico, anhídrido maleico y ésteres de mono(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) de ácido maleico. Los monómeros (B2) preferentes son los ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de ácido (met)acrílico y acrilato de hidroxietilo, dándose preferencia particular a los ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácido (met)acrílico.

Los monómeros (B2) muy particularmente preferentes son acrilato de metilo, acrilato de etilo y en particular acrilato de n-butilo.

- 20 Cuando los polímeros de injerto de la invención comprenden los monómeros (B2) como constituyente del componente de éster de vinilo (B), el contenido de polímeros de injerto en (B2) es preferentemente de un 0,5 a un 24 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 15 % en peso y lo más preferentemente de un 2 a un 10 % en peso.

25 Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con invención, la concentración en estado estacionario local de radicales presentes a la temperatura media de polimerización es sustancialmente constante a lo largo del tiempo y el monómero de injerto (B) está presente en la mezcla o la corriente de reacción de forma constante a baja concentración (por ejemplo, no más de un 5 % en peso). Esto permite controlar la reacción, y los polímeros de injerto se pueden preparar de una forma controlada con el grado deseado de injerto y la baja polidispersidad deseada. La expresión "temperatura media de polimerización" pretende indicar aquí que, aunque el procedimiento es sustancialmente isoterma, puede haber, debido al carácter exotérmico de la reacción, variaciones de temperatura que se mantienen preferentemente en el intervalo de +/-10 °C, más preferentemente en el intervalo de +/- 5 °C.

En otra forma, el procedimiento se puede procesar de forma adiabática cuando se usa el calor de la polimerización para calentar la mezcla de reacción hasta una temperatura de reacción deseada.

- 35 De acuerdo con la invención, el iniciador formador de radicales libres (C) a la temperatura media de polimerización tendría una vida media de descomposición de 2 a 500 min, preferentemente de 6 a 300 min y más preferentemente de 8 a 150 min.

Preferentemente, la temperatura media de polimerización está de forma apropiada en el intervalo de 50 a 160 °C, en particular de 60 a 140 °C y especialmente de 65 a 110 °C.

- 40 Algunos ejemplos de iniciadores adecuados (C) cuya vida media de descomposición en el intervalo de temperatura de 50 a 160 °C es de 2 a 500 min son:

- hidroperóxidos terc C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, tales como hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(hidroperoxi)-hexano e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

- 45 - peróxidos de dialquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, tales como peróxido de dicumilo, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de terc-butilo y cumilo, alfa, alfa-bis(terc-butilperoxi)diisopropilbenceno, peróxido de di(terc-amilo), peróxido de di(terc-butilo), 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano,

- peróxidos de cetona C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de acetilacetona y peróxido de metil isobutil cetona.

- 50 - diperoxocetales C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, tales como 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 3,3-di(terc-amilperoxi)butanoato de etilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 3,3-di(terc-butilperoxi)butirato de etilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 1,2-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano y 2,2-di(terc-butilperoxi)butano

- derivados O-acilados C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de hidroperóxidos de terc-alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo e hidroperóxidos de terc-(aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>), tales como peroxiacetato de terc-amilo, peroxiacetato de terc-butilo, monoperoximaleato de terc-butilo,

- peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxineodecanoato de 3-hidroxi-1,1-dimetilbutilo, peroxibenzoato de terc-butilo, 2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxibenzoato de terc-amilo y diperoxifalato de di-terc-butilo;
- derivados di-O-acilados C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de bisperóxidos de terc-alquileo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, tales como 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano y 1,3-di(2-neodecanoilperoxiisopropil)benceno; peróxidos de di(alcanoílo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>) y dibenzoílo, tales como peróxido de diacetilo, peróxido de dipropionilo, peróxido de ácido disuccínico, peróxido de dicaprilóilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoílo), peróxido de didecanoílo, peróxido de dilauroílo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de di(4-metilbenzoílo), peróxido de di(4-clorobenzoílo) y peróxido de di(2,4-diclorobenzoílo);
  - peroxi(alquil C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>)carbonatos de terc-alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, tales como peroxi(2-etilhexil)carbonato de terc-amilo, peroxi(isopropil)carbonato de terc-butilo y peroxi(2-etilhexil)carbonato de terc-butilo y peroxicarbonato de poliéter politerc-butilo; peroxidicarbonatos de di(alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>), tales como peroxidicarbonato de di(n-propilo), peroxidicarbonato de di(n-butilo), peroxidicarbonato de di(sec-butilo) y peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo)
  - compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi)etil]propionamida], 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina), 2,2'-azobis-(N,N'-dimetilenisobutiroamidina), 2,2'-azobis(2-metilpropioamidina), N-(3-hidroxi-1,1-bis(hidroxi)etil)propil)-2-[1-(3-hidroxi-1,1-bis-(hidroxi)etil)propilcarbamoil]-1-metil-etilazo]-2-metilpropionamida y N-(1-etil-3-hidroxi)propil)-2-[1-(1-etil-3-hidroxi-propilcarbamoil)-1-metil-etilazo]-2-metilpropionamida; 2,2'-azobis(2-ciano-2-butano), isobutirato de dimetil-2,2'-azobis-dimetilo, 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2-(terc-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis(hidroxi)etil]-2-hidroxi)etil]propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi)etil]propionamida, diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramina), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi)etil]-2-hidroxi)etil]propionamida, 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi)etil]etil]propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi)etil]propionamida], dihidrato de 2,2'-azobis(isobutiramida), 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano)
  - iniciadores redox: esto se entiende que significa sistemas iniciadores que comprenden un agente oxidante, por ejemplo una sal de ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de terc-butilo, y un agente reductor. Como agente reductor, comprenden preferentemente un compuesto de azufre que se selecciona especialmente entre hidrogenosulfito sódico, hidroximetanosulfinato sódico y el aducto de hidrogenosulfito en acetona. Algunos agentes reductores adecuados adicionales son compuestos de nitrógeno y fósforo tales como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, hiponitrilo de di-terc-butilo y hiponitrilo de dicumilo, y además hidrazina e hidrato de hidrazina y ácido ascórbico. Además, los sistemas iniciadores redox pueden comprender la adición de pequeñas cantidades de sales metálicas redox tales como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso, por ejemplo el sistema iniciador redox ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato sódico.

Los iniciadores mencionados anteriormente también se pueden usar en cualquier combinación. Los iniciadores se pueden usar como tales o disolver en un disolvente. Se da preferencia al uso de los iniciadores disueltos en un disolvente adecuado.

Dependiendo de la temperatura media de polimerización, algunos ejemplos de iniciadores (C) particularmente adecuados son:

- a una temperatura media de polimerización de 50 a 60 °C: peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de cumilo, 1,3-di(2-neodecanoilperoxiisopropil)benceno, peroxidicarbonato de di(n-butilo) y peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo);
- a una temperatura media de polimerización de 60 a 70 °C: peroxipivalato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo y peróxido de di(2,4-diclorobenzoílo);
- a una temperatura media de polimerización de 70 a 80 °C: peroxipivalato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peróxido de dipropionilo, peróxido de dicaprilóilo, peróxido de didecanoílo, peróxido de dilauroílo, peróxido de di(2,4-diclorobenzoílo) y 2,5-dimetil[-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano];
- a una temperatura media de polimerización de 80 a 90 °C: peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxido de dipropionilo, peróxido de dicaprilóilo, peróxido de didecanoílo, peróxido de dilauroílo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoil), peróxido de dibenzoílo y peróxido de di(4-metilbenzoílo);

- a una temperatura media de polimerización de 90 a 100 °C: peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, monoperoximaleato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxido de dibenzoilo y peróxido de di(4-metilbenzoilo);
- 5 - a una temperatura media de polimerización de 100 a 110 °C: monoperoximaleato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo y peroxi(2-etilhexil)carbonato de terc-amilo;
- a una temperatura media de polimerización de 110 a 120 °C: monoperoximaleato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo y peroxi(2-etilhexil)carbonato de terc-amilo.
- 10 - a una temperatura media de polimerización de 135 a 165 °C: 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-terc-butilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxano, hidroperóxido de isopropilcumilo,  $\alpha,\alpha$ -bis(terc-butilperoxi)diisopropilbenceno, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peróxido de acetilacetona
- a una temperatura media de polimerización de 180 a 195 °C: 2,5-dimetil-2,5-di(hidroperoxi)-hexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de terc-butilo.

15 Los iniciadores preferentes (C) son derivados O-acilados C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de hidroperóxidos de terc-alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, hidroperóxido de terc-butilo o hidroperóxidos de di-terc-butilo, dándose preferencia particular a peroxipivalato de terc-butilo y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo.

Algunos iniciadores preferentes adicionales que son especialmente adecuados para temperaturas superiores a 120 °C son peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de di-cumilo, peróxido de di-terc-butilo, de forma especialmente preferente peróxido de di-terc-butilo.

20 Se pueden establecer condiciones de polimerización particularmente ventajosas sin esfuerzo mediante el ajuste preciso del iniciador (C) y la temperatura de polimerización. Por ejemplo, la temperatura media de polimerización preferente en el caso del uso de peroxipivalato de terc-butilo es de 60 a 80 °C, y en el caso de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, de 80 a 100 °C.

25 La reacción de polimerización de la invención se puede realizar en presencia de un aditivo (D). El aditivo se selecciona entre el grupo que consiste en tensioactivos, disolventes, diluyentes, cargas, colorantes, modificadores de la reología, reticuladores o emulgentes o mezclas de los mismos.

Cuando está presente, el tensioactivo se selecciona preferentemente entre los grupos de tensioactivos no iónicos, catiónicos o aniónicos.

Los tensioactivos aniónicos se caracterizan por grupos de solubilización carboxilato, sulfonato, sulfato, o fosfato, y los tensioactivos no iónicos se caracterizan por grupos amida o hidroxilo o cadenas de óxido de etileno.

30 Además, o alternativamente, se pueden usar tensioactivos catiónicos, anfóteros o zwitteriónicos con la condición de que sean compatibles con el polímero y los demás ingredientes de la composición en la cantidad requerida por la invención.

Se pueden seleccionar tensioactivos catiónicos caracterizados por grupos de solubilización amina o amonio, y/o tensioactivos anfóteros caracterizados por combinaciones de grupos de solubilización aniónicos y catiónicos.

35 Los tensioactivos preferentes para su uso en la práctica la invención se pueden seleccionar entre los ácidos grasos C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> o sus sales solubles en agua; sulfatos solubles en agua de alcoholes C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>; compuestos de alquilarilo sulfonados tales como, por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato, alquilfenoxi polietoxi etanoles, tales como, por ejemplo con grupos alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> y de 9 a 40 o más unidades de oxietileno; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como, por ejemplo de los ácidos láurico, mirístico, palmítico u oleico;

40 derivados de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga, tales como, por ejemplo de los alcoholes laurílico o cetílico; y alcanolamidas y poliglucósidos, tales como, por ejemplo los poliglucósidos de alquilo. Algunos tensioactivos catiónicos adecuados pueden ser, por ejemplo, cloruro de lauril piridinio, cloruro de octilbenciltrimetilamonio, cloruro de dodecil trimetilamonio y condensados de óxido de etileno de aminas primarias de ácidos grasos.

45 Los tensioactivos no iónicos son sustancias interfacialmente activas que tienen un grupo de cabeza, que es un grupo no cargado, polar, hidrófilo, que no portan carga iónica a pH neutro, y cuyo grupo de cabeza hace soluble en agua al tensioactivo no iónico. Tal tensioactivos se adsorbe en las interfases y se agrega a micelas por encima de la concentración micelar crítica (cmc). De acuerdo con el tipo de grupo de cabeza hidrófilo se puede distinguir entre grupos (oligo)oxialquilenos, especialmente grupos (oligo)oxietileno, (grupos polietilenglicol), incluyendo alcohol graso poliglicol éter (alcoxilatos de alcoholes grasos), alquilfenol poliglicol éter y etoxilatos de ácidos grasos, triglicéridos alcoxilados y éteres mixtos (polietilenglicol éter alcoxilado en ambos lados); y grupos carbohidrato, incluyendo por

50 ejemplo poliglucósidos de alquilo y N-metilglucamidas de ácidos grasos.

Aquí, se da preferencia particular a los productos de alcoxilación de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> con un alto grado de ramificación, que permiten la formulación de mezclas de polímeros que son de flujo libre a 40-70 °C y tienen un bajo contenido de polímero con una viscosidad comparativamente baja. La ramificación puede estar presente en la



- cadena de alquilo del alcohol y/o en el resto polialcoxilado (copolimerización de al menos una unidad de óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de isobutileno). Algunos ejemplos particularmente adecuados de estos productos de alcoxilación son 2-etilhexanol o 2-propilheptanol alcoxilado con 1-15 mol de óxido de etileno, oxoalcoholes C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> o C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> o C<sub>16</sub>/C<sub>16</sub> es un alcohol alcoxilado con 1-15 mol de óxido de etileno y 1-3 mol de óxido de propileno, dándose preferencia a 2-propilheptanol alcoxilado con 1-15 mol de óxido de etileno y 1-3 mol de óxido de propileno.
- En aditivos particulares son disolventes, que también se usan para formular los polímeros de injerto de la invención para su uso y por lo tanto pueden permanecer en el producto de polimerización.
- Se da preferencia al uso de disolventes solubles en agua o miscibles en agua.
- Algunos ejemplos de disolventes adecuados (D) incluyen:
- Alcoholes monohídricos, preferentemente alcoholes alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, más preferentemente alcoholes alifáticos C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, lo más preferentemente alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tales como etanol, propanol, iso-propanol, butanol, sec-butanol y terc-butanol; alcoholes polihídricos, preferentemente dioles C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferentemente dioles C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, lo más preferentemente alquilenglicoles C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tales como etilenglicol y propilenglicol; alquilenglicol éteres, preferentemente alquilenglicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) éteres y alquilenglicol di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) éteres, más preferentemente alquilenglicol mono y di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) éteres, lo más preferentemente alquilenglicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) éteres, tales como etilenglicol monometil y etil éter y propilenglicol monometil y etil éter; polialquilenglicoles, preferentemente poli(alquilén C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)glicoles que tienen 2-20 unidades de alquilenglicol C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, más preferentemente polietilenglicoles que tienen 2-20 unidades de etilenglicol y polipropilenglicoles que tienen 2-10 unidades de propilenglicol, lo más preferentemente polietilenglicoles que tienen 2-15 unidades de etilenglicol y polipropilenglicoles que tienen 2-4 unidades de propilenglicol, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol; polialquilenglicol monoéteres, preferentemente poli(alquilén C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)glicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>) éteres que tienen 2-20 unidades de alquilenglicol, más preferentemente poli(alquilén C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)glicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) éteres que tienen 2-20 unidades de alquilenglicol, lo más preferentemente poli(alquilén C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)glicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) éteres que tienen 3-20 unidades de alquilenglicol; ésteres carboxílicos, preferentemente ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, más preferentemente ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, lo más preferentemente ésteres de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, tales como acetato de etilo y propionato de etilo; cetonas alifáticas que tienen preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona y ciclohexanona; éteres cíclicos, en particular tetrahidrofurano y dioxano.
- Algunos ejemplos preferentes de estos disolventes son polietilenglicoles que tienen 2-15 unidades de etilenglicol, polipropilenglicoles que tienen 2-6 unidades de propilenglicol y en particular los productos de alcoxilación de alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> (alquilenglicol monoalquil éteres y polialquilenglicol monoalquil éteres).
- Cuando un aditivo (D) se usa como diluyente, generalmente se usa de un 1 a un 40 % en peso, preferentemente de un 1 a un 35 % en peso, más preferentemente de un 1,5 a un 30 % en peso, lo más preferentemente de un 2 a un 25 % en peso, en base, en cada caso, a la suma de los componentes (A), (B) y (C).
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden calentar el óxido de polialquileno (A), el monómero de injerto (B1) y, si fuera apropiado, (B2), el iniciador (C) y, si fuera apropiado, el disolvente (D) a la temperatura media de polimerización seleccionada en un segmento reactor tubular.
- De acuerdo con la invención, la polimerización se realiza de un modo tal que está constantemente presente un exceso de polímero (óxido de polialquileno (A) y polímero de injerto formado) en el segmento reactor tubular. La proporción cuantitativa de polímero con respecto al monómero no injertado y el iniciador es generalmente > 10:1, preferentemente > 15:1 y más preferentemente > 20:1.
- En el caso de la particularmente preferente, si se desea una variante de procedimiento exenta de disolvente, la cantidad total, es decir un 90-100 %, de óxido de polialquileno (A) se alimenta inicialmente al principio, en el lado de alimentación, del segmento reactor tubular y se dosifican los monómeros (B1) y, si fuera apropiado, (B2), y también el iniciador (C) preferentemente presente de un 10 a un 50 % en peso de corriente y uno de los aditivos, especialmente disolventes (D), en el que la temperatura se controla de un modo tal que la temperatura de polimerización seleccionada, en promedio durante la polimerización, se mantiene con un intervalo de especialmente +/- 10 °C, en particular +/- 5 °C.
- En una variante de procedimiento de bajo contenido en disolvente particularmente preferente, el procedimiento es como se ha descrito anteriormente, excepto porque el aditivo (D) se dosifica durante la polimerización con el fin de regular la viscosidad de la mezcla de reacción. También es posible comenzar con la adición dosificada del disolvente solo en un momento posterior con la polimerización avanzada o añadirlo en porciones.
- En otra realización de la invención, la polimerización se realiza en ausencia de aditivo (D), y posteriormente el aditivo (D) se mezcla con la solución de polímero de injerto o se funde solo después de la finalización del procedimiento cuando la polimerización ha acabado.

- La polimerización se efectúa preferentemente a presión de modo que todos los componentes estén en forma líquida, especialmente el componente B, mediante lo cual la presión varía de 200 a 20000 kPa, preferentemente de 300 a 10000 kPa o se puede efectuar a presión convencional o a presión reducida o elevada. Cuando el punto de ebullición de los monómeros (B) o de cualquier aditivo (D) usado excede de la presión seleccionada, la polimerización se realiza con refrigeración.
- En otra realización el óxido de polialquileno soluble en agua (A) tiene un peso molecular promedio  $M_n$  de 2500 a 15000 g/mol, preferentemente de 3000 a 13000 g/mol y más particularmente de 5000 a 10000 g/mol.
- En otra realización, el óxido de polialquileno soluble en agua (A) es en base a óxido de alquileno  $C_2$  a  $C_4$ , que comprende al menos un 30 % en peso de óxido de etileno en forma copolimerizada, preferentemente al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 75 % en peso de óxido de etileno en forma copolimerizada.
- En otra realización de la presente invención, el óxido de polialquileno soluble en agua (A) tiene una polidispersidad  $M_w/M_n$  de  $\leq 1,5$ , preferentemente una polidispersidad  $M_w/M_n$  de  $\leq 1,3$ .
- En una realización preferente del procedimiento continuo, al menos un lado de alimentación, un segmento reactor tubular o un lado de salida está equipado con una mezcladora, en particular una mezcladora estática. En el sentido de la presente invención, equipado significa que la mezcladora puede estar en el interior del lado de alimentación, el segmento reactor tubular o el lado de salida o que la mezcladora está conectada al lado de alimentación, el segmento reactor tubular, o el lado de salida como una unidad separada. En una realización adecuada, las mezcladoras tienen miliestructuras que tienen al menos un canal de mezcla. La mezcla puede transcurrir de forma progresiva, laminar, laminar-caótica o turbulenta. Las miliestructuras se definen como estructuras con cavidades en el intervalo milimétrico, especialmente cavidades entre 0,1 mm y 50 mm, especialmente entre 1 mm y 10 mm.
- En las mezcladoras de difusión laminar, las subcorrientes del fluido, que se han distribuido en una microestructura en una multitud de láminas de flujo microscópicamente pequeñas con un espesor en el intervalo de 10 a 2000  $\mu\text{m}$ , especialmente de 20 a 1000  $\mu\text{m}$  y en particular de 40 a 50  $\mu\text{m}$ , se mezclan exclusivamente por difusión molecular con ángulos correctos con respecto a la dirección de flujo principal.
- Las mezcladoras de difusión laminar se pueden configurar como mezcladoras individuales en T o Y o como las denominadas mezcladoras de laminación múltiple. En el caso de la mezcladora en T o Y, las dos (o incluso más de dos) subcorrientes que se van a mezclar se alimentan a un canal individual a través de una disposición con forma de T o Y. Aquí, lo que es crucial para la ruta de difusión transversal  $S_{\text{Diff}}$  es la anchura del canal  $\delta_K$ . Anchuras de canal habituales entre 100  $\mu\text{m}$  y 1 mm dan lugar a tiempos de mezcla habituales en el intervalo de segundos a minutos para líquidos. Cuando se mezclan líquidos, como en el presente procedimiento, es ventajoso promover además la operación de mezcla, por ejemplo por medio de mezcla transversal inducida por flujo.
- En el caso de mezcladoras de laminación múltiple o mezcladoras interdigitales, las subcorrientes que se van a mezclar se dividen en un distribuidor en un gran número de hilos de microflujo y, a la salida del distribuidor, se alimentan a continuación a la zona de mezcla alternativamente en láminas. Para los líquidos, se consiguen tiempos de mezcla en el intervalo de segundos con las mezcladoras de laminación múltiple convencionales. Dado que esto es insuficiente para algunas aplicaciones (por ejemplo, en el caso de reacciones rápidas), por lo tanto se ha desarrollado adicionalmente el principio básico centrándose en láminas de flujo adicionales por medios geométricos o hidrodinámicos. El enfoque descrito permite que se consigan dimensiones laterales de las láminas de flujo de unos pocos micrómetros, de un modo tal que se pueden mezclar líquidos incluso en unos pocos 10 s de ms.
- Las mezcladoras de difusión laminar con mezcla cruzada convectiva usadas pueden ser micromezcladoras con paredes estructuradas. En el caso de micromezcladoras con paredes estructuradas, se disponen estructuras secundarias (surcos o proyecciones) en las paredes del canal. Se disponen preferentemente con un ángulo particular con respecto a la dirección de flujo principal, por ejemplo con un ángulo de aproximadamente 30° hasta 90°. En el caso de condiciones de flujo dominado por inercia, se forman como resultado vórtices secundarios, que ayudan al procedimiento de mezcla.
- En una realización adecuada adicional, la mezcladora con microestructura usada es una mezcladora de recombinación de división. Las mezcladoras de recombinación de división destacan por etapas compuestas por separación y combinación recurrentes de corrientes. Se conducen dos regiones de una corriente de fluido sin mezclar (es habitual comenzar con dos láminas igualmente grandes) alejándose cada una entre sí en una etapa, distribuidas en dos nuevas regiones en cada caso, y se combinan de nuevo. Las cuatro regiones se disponen a lo largo las unas sobre las otras alternadas de un modo tal que se reestablece la geometría original. En cada una de estas etapas, el número de láminas se duplica de ese modo en cada etapa, y de ese modo el espesor laminar y la ruta de difusión se reducen a la mitad.
- Algunos ejemplos de mezcladoras de recombinación de división son la mezcladora de oruga de IMM y la mezcladora de oruga de BTS-Ehrfeld.
- Algunos ejemplos de micromezcladoras dinámicas adecuadas son, por ejemplo, bombas de micromezcla.

Algunos ejemplos de micromezcladoras estáticas preferentes son especialmente las siguientes mezcladoras de difusión laminar:

- 5           mezcladoras "caótico-laminares", por ejemplo piezas en T o Y con un diámetro del capilar muy pequeño en el intervalo de 100  $\mu\text{m}$  a 1500  $\mu\text{m}$  y preferentemente de 100  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$  en el punto de mezcla, y mezcladoras ciclón;
- mezcladoras de laminación múltiple, por ejemplo las mezcladoras de plato dividido LH2 y LH25 o tipos mayores de Ehrfeld y las mezcladoras interdigitales SIMM y Starlam(R) de IMM;
- micromezcladoras de acuerdo con el principio de laminación múltiple con flujo expandido superpuesto, por ejemplo la mezcladora de microestructuras Super-Focus Interdigital SFIMM de IMM.
- 10       En particular, son preferentes las mezcladoras de SMX Mixers, Kenics, son cualquier mezcladora estática, por ejemplo del tipo que se describe en (Pahl, M. H.; Muschelknautz, E.; Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979), n.º 5, S. 347/364).
- Las mezcladoras estáticas también pueden ser del tipo de mezcladoras estáticas de intercambiador de calor tales como las de las compañías Fluitec, Sulzer o Statiflo.
- 15       Las mezcladoras estáticas se pueden fabricar de acero, u otros materiales, de cerámica, teflón o polipropileno. Las mezcladoras estáticas de polímeros se pueden reforzar con fibras de vidrio.
- El segmento reactor tubular con un lado de alimentación y un lado de salida se puede conectar preferentemente en serie, mediante lo cual al menos un segmento puede ser diferente del otro. El rasgo diferente puede ser una de las mezcladoras mencionadas anteriormente o las dimensiones del segmento.
- 20       Preferentemente, la alimentación de acetato de vinilo tiene lugar cuando el tiempo de mezcla es menos de cinco minutos, preferentemente menos de 1 min, lo más preferentemente menos de 30 s, tal como en una mezcladora estática, mezcladora intensiva, bomba de mezcla o un dispositivo de rotor/estator.
- 25       En una realización preferente del procedimiento continuo, al menos un segmento reactor tubular tiene una relación de la superficie con respecto al volumen de al menos 10  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , preferentemente al menos 30  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Preferentemente, con esta relación los componentes se pueden mezclar de forma homogénea de modo que se consiga una distribución estadística del componente (B) en el óxido de polialquileño soluble en agua.
- 30       En una realización preferente del procedimiento continuo, la temperatura del lado de alimentación es más baja que la temperatura media de polimerización a la que el tiempo medio del iniciador de radicales libres es más de 5 h. De ese modo, se puede reducir la oclusión o el bloqueo del lado de alimentación, idealmente la tasa de corriente se mantiene constante en el lado de alimentación y el segmento reactor tubular. De ese modo, la temperatura se puede aumentar al inicio de la polimerización después de que los componentes se hayan distribuido de forma estadística.
- 35       En una realización preferente del procedimiento continuo, la proporción de la longitud de al menos un segmento reactor tubular en la dirección de flujo de la corriente con respecto al diámetro es de 1000:1 a 10:1, preferentemente de 500:1 a 15:1 y en particular de 80:1 a 20:1.
- 40       En una realización preferente del procedimiento continuo, al menos un segmento reactor tubular es un reactor tubular lleno con relleno miliestructurado, preferentemente una mezcladora estática. En particular, se pueden usar todos los tipos de tubo, mediante lo cual la relación de la longitud lateral con respecto al diámetro del tubo está en el intervalo de 1,6 a 1000, preferentemente de 5 a 400. En particular, la longitud del tubo tubular puede ser de 50 cm a 400 cm. El diámetro del tubo puede ser de 0,1 mm a 35 cm.
- 45       Los reactores para su uso de acuerdo con la invención se seleccionan preferentemente entre reactores tubulares con camisa, reactores tubulares de temperatura controlable, intercambiadores de calor de haz de tubos, intercambiadores de calor de placa y reactores tubulares de temperatura controlable con materiales internos.
- En otra realización, las dimensiones características del diámetro de tubo o capilar a escala de laboratorio pueden estar en el intervalo de 0,1 mm a 25 mm, más preferentemente en el intervalo de 0,5 mm a 6 mm, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 4 mm y especialmente en el intervalo de 0,8 mm a 0,3 mm.
- 50       En otra realización, las dimensiones características del diámetro de tubo o capilar a escala industrial pueden estar en intervalo de 0,05 m a 0,35 m, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 0,25 m.
- Alternativamente, también es posible usar, de acuerdo con la invención, aparatos de placas comparables a canales planos con estructuras de mezcla incrustadas. Tienen alturas en el intervalo de 1 mm a 20 mm, y anchuras en el intervalo de 10 mm a 1000 mm y especialmente en el intervalo de 10 mm a 500 mm.
- Opcionalmente, los reactores tubulares pueden comprender la mezcla de elementos permeados por canales de control de temperatura (por ejemplo, del tipo CSE-XR(R) de Fluitec, Suiza).

En una realización preferente del procedimiento continuo, el tiempo de polimerización es hasta 2 horas. Debido a la selección flexible de los parámetros de procedimiento, el tiempo de polimerización es hasta 2 horas, lo cual está en contraste con la técnica anterior en la que en los procedimientos semicontinuos los tiempos de polimerización son considerablemente mayores. Esto da como resultado un mejor rendimiento de espacio-tiempo.

- 5 En una realización preferente del procedimiento continuo, la presión en al menos un segmento reactor tubular es al menos 200 kPa, preferentemente entre 200 y 1000 kPa, y en particular entre 200 y 600 kPa. Debido a la gran área superficial por volumen de reacción en el nuevo procedimiento continuo, la transferencia de calor es más rápida y de ese modo el procedimiento puede trabajar en un amplio intervalo de temperatura. Dado que está disponible la suficiente refrigeración a través del intercambiador de calor con el medio de refrigeración fuera del reactor, no es necesario ningún refrigerador evaporativo. Esto permite una variación de presión que no está limitada por el punto de evaporación de los monómeros o disolventes. Por ejemplo, se pueden usar componentes de tipo acuoso o aceitoso como medio de refrigeración.

- 10 En una realización preferente del procedimiento continuo, el tiempo de residencia promedio de al menos uno de los componentes (A), (B), (C) o (D) en al menos un segmento reactor tubular está en el intervalo de 2 min a 30 min, preferentemente en el intervalo de 4 min a 25 min, en particular de 5 min a 20 min.

- 15 En una realización preferente del procedimiento continuo, la concentración local del componente (B) se mantiene constante a lo largo del tiempo en el segmento reactor tubular. Debido al procedimiento continuo, el producto polimerizado se puede retirar del reactor tubular al mismo tiempo, mientras que se hacen fluir nuevos componentes (A), (B), (C) y, si se desea, (D) en el reactor tubular. En el sentido de la presente invención, como concentración local se puede entender que en un punto específico en el segmento reactor tubular la concentración es constante a lo largo del tiempo durante la reacción.

El óxido de polialquileno es preferentemente soluble en agua, en el que soluble en agua, en el sentido de la presente invención, significa un óxido de polialquileno del que al menos un 50 % en peso es soluble en agua.

- 20 Debido a su marcado carácter anfífilico, los polímeros de injerto tienen propiedades tensioactivas particularmente favorables. De forma ventajosa, debido a la variación de los parámetros de procedimiento en el procedimiento de la invención, el polímero de injerto anfífilico obtenido exhibe una menor cantidad de acetato de polivinilo libre y una distribución de polaridad más amplia en comparación con un polímero de injerto anfífilico citado en la técnica anterior.

- 25 En el polímero de injerto de la invención, el óxido de polialquileno (A) es en base a óxido de alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, que comprende al menos un 30 % en peso de óxido de etileno en forma copolimerizada. Algunos óxidos de polialquileno adecuados para formar la base de injerto (A) son principalmente todos los polímeros en base a óxidos de alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> que comprenden al menos un 40 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, más preferentemente al menos un 60 % en peso de óxido de etileno en forma copolimerizada.

- 30 En una realización preferente, en el segmento reactor tubular la corriente de la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura media de polimerización T1 a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición de 1 a 500 min y al menos uno de los componentes (A), (B), (C) o (D) se dosifica en el lado de alimentación a una temperatura T2 a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición superior a 500 min.

- 35 En otra realización, los segmentos reactores tubulares conectados en serie se calientan de modo que exhiben un gradiente térmico en aumento en la dirección de la corriente. Preferentemente, el lado de alimentación y el lado de salida no se calientan mediante este gradiente.

En una realización más del polímero de injerto anfífilico, el óxido de polialquileno tiene un peso molecular promedio M<sub>n</sub> de 1000 a 15000 g/mol, preferentemente de 2000 a 13000 g/mol y en particular de 3000 a 9000 g/mol.

En una realización más del polímero de injerto anfífilico, el óxido de polialquileno (A) tiene una polidispersidad M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de ≤ 2,5, en particular ≤ 1,3.

- 40 En una realización más del polímero de injerto anfífilico, el polímero tiene una polidispersidad M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de ≤ 3, preferentemente ≤ 2,8 y en particular ≤ 2,5.

- 45 En una realización más, el polímero de injerto tiene una anchura total en el semimáximo de la distribución de polaridad entre > 0,3 y < 1,0, en particular entre > 0,35 y < 0,8 y preferentemente entre > 0,4 y < 0,75. Preferentemente, el polímero de injerto tiene una anchura total en el semimáximo de la distribución de polaridad entre > 0,3 y < 1,0 y un máximo de la distribución de polaridad entre > 0,45 y < 1. Preferentemente, el máximo de la distribución de polaridad está entre > 0,5 y < 0,8. En particular, el polímero de injerto tiene una anchura total en el semimáximo de la distribución de polaridad entre > 0,35 y < 1,0.

- 50 En otra realización, el polímero de injerto tiene una distribución de polaridad con una raíz cuadrada de σ<sup>2</sup> de > 18. Preferentemente, el polímero de injerto anfífilico tiene una distribución de polaridad expresada en % de acetato de polivinilo con una raíz cuadrada de σ<sup>2</sup> de > 20. En particular, el polímero de injerto anfífilico tiene una distribución de

polaridad expresada en % de acetato de polivinilo con una raíz cuadrada de  $\sigma^2$  de  $> 20$  y un valor medio  $\mu$  de  $< 50$ . Preferentemente, la raíz cuadrada de  $\sigma^2$  es  $> 20$  y el valor medio  $\mu$  es  $< 45$ . El procedimiento para la determinación y las especificaciones se describen en los ejemplos.

5 En una realización más, el segmento reactor tubular comprende para cada componente (A) a (D) un recipiente de depósito separado. En particular, los recipientes de depósito pueden estar conectados directamente al segmento reactor tubular o interrumpidos con un medidor de flujo. Además, los recipientes de depósito pueden estar conectados al dispositivo de adición en el que una comunicación y unidad de control añaden al menos uno de los componentes (A) a (D) al reactor tubular. La posición de partida de reactor tubular en el sentido de la presente invención es la región donde comienza el flujo de la corriente. Si el reactor tubular es, por ejemplo, un tubo, entonces la posición de partida es la posición donde comienza la reacción y el final del tubo donde se retira la mezcla de reacción. Además, es posible que al menos un dispositivo de reacción pueda añadir al menos uno de los componentes (A) a (D) al reactor tubular, por ejemplo, en la parte media del tubo.

La presente invención se ilustra por referencia a la Figuras 1 a 10, sin limitarse a estas realizaciones. Para este fin, se usan las siguientes referencias:

- 15 A Óxido de polialquileño (corriente)  
B Componente de éster de vinilo (corriente)  
C Iniciador (corriente)  
P Producto (corriente).

20 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede ilustrar igualmente mediante la figura 1, sin limitarse a esta realización. Se ilustra el suministro de un óxido de polialquileño (A), mediante lo cual la cantidad de óxido de polialquileño (A) es, en este ejemplo, un 100 % de la cantidad total. En particular, los componentes (A), (B) y (C) se suministran en forma de una corriente. Esto se ilustra mediante las letras "A, B, C" y las flechas. La corriente de óxido de polialquileño (A), opcionalmente combinada con una corriente de aditivo (D), fluye al primer lado de alimentación (1) del primer segmento reactor tubular (2). Además, un 25 % de la cantidad total de un componente de éster de vinilo (B) se alimenta al primer sitio de alimentación (1) junto con un 50 % de la cantidad total de un iniciador (C). Las tres corrientes se mezclan en el primer lado de alimentación (1) y continúan fluyendo al primer segmento reactor tubular (2). En este primer segmento reactor tubular (2) tiene lugar la polimerización. La corriente continúa fluyendo en la dirección del primer lado de salida (3), que corresponde al segundo lado de alimentación (1a) del segundo segmento reactor tubular (2a). En el primer lado de salida (3) se introduce además un 25 % de la cantidad total del componente de éster de vinilo (B). Desde el primer lado de salida (3) del primer segmento reactor tubular (2) se retira una corriente de reciclado (4) desde el primer lado de salida (3) al primer lado de alimentación (1) del primer segmento reactor tubular (2). En la figura 1, cinco segmentos reactores tubulares (2, 2a, 2b, 2c, 2d) están conectados en serie, mediante lo cual los primeros segmentos reactores tubulares (2, 2a, 2b, 2c) tienen una corriente de reciclado (4, 4a, 4b, 4c). Entre los segmentos reactores tubulares (2, 2a, 2b, 2c) fluye un 25 % de la cantidad total del componente (B) a cada lado de alimentación (1a, 1b, 1c), mientras que al principio fluye un 50 % y antes del último segmento reactor tubular (2d) también un 50 % de la cantidad total del componente (C) a los lados de alimentación (1, 1 d). Después de que la mezcla de reacción fluya o forme una corriente a través del último segmento reactor tubular (2d) en el lado de salida (3d), se obtiene la corriente deseada de polímeros de injerto anfífilos (P).

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede ilustrar igualmente mediante la figura 2 sin limitarse a esta realización. A diferencia de la figura 1, la figura 2 muestra cuatro segmentos reactores tubulares conectados en serie, mediante lo cual solo el primer y el tercer segmentos reactores tubulares (2, 2b) tienen una corriente de reciclado (4, 4a) desde los lados de salida (3, 3b) a los lados de entrada (1, 1 b). El primer segmento reactor tubular (2) se alimenta sobre el lado de alimentación (1) con un 100 % de la cantidad total del componente (A) y un 50 % de los componentes (B) y (C). En una etapa posterior de este procedimiento, se suministran de nuevo un 50 % de los componentes (B), alimentados en lado de alimentación (3a) y (C), alimentados en el lado de alimentación (3b).

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede ilustrar igualmente mediante la figura 3, sin limitarse a esta realización. Cuatro segmentos reactores tubulares están conectados en serie. Un 100 % de la cantidad total del componente (A) fluye a través del primer lado de alimentación (1) al primer segmento reactor tubular (2). Además de esto, también se suministra un 50 % de la cantidad total de los componentes (B) y (C) al primer lado de alimentación (1). En una etapa posterior de este procedimiento, los residuos de los componentes (C), (B) se suministran en el lado de alimentación (3a), mediante lo cual cada uno es un 50 % de la cantidad total. En esta realización el primer lado de alimentación (1) tiene una temperatura que es inferior a T2 y mayor que T3. T2 es la temperatura a la que el tiempo medio de descomposición del iniciador (C) es superior a 500 minutos. T3 es el punto de fusión de la mezcla de reacción. Los segmentos tubulares tienen una temperatura a la que el tiempo medio de descomposición del iniciador (C) es menor que 120 minutos.

En la figura 4 se muestra la distribución de peso molecular determinada mediante cromatografía por exclusión de tamaño. En el caso en el que se usa un tensioactivo no iónico como aditivo, esta se puede observar como un pico en el intervalo de 1000 - 3000 g/mol. El polímero de injerto se puede observar a mayor peso molecular.

En la figura 5 se muestra el cromatograma de GPEC. La cromatografía por elución de polímero en gradiente (GPEC, como se describe en W.J. Staal "Gradient Polymer Elution Chromatography" Ph. Thesis Eindhoven University of Technology, Países Bajos 1996) se usa para separar copolímeros de acuerdo con su composición química. El mecanismo de separación de GPEC es en base a una combinación de un mecanismo de precipitación/redisolución y un mecanismo controlado por interacciones de columna (absorción y exclusión estérica). El nombre GPEC no se refiere a un mecanismo específico sino que solo describe la técnica (cromatografía por elución en gradiente) y la aplicación (polímeros). En general, el principio de trabajo de GPEC se puede describir como sigue continuación. Se disuelve una muestra de polímero en un buen disolvente (tetrahidrofurano). La solución de polímero se inyecta en un no disolvente o una combinación de disolvente (agua)/no disolvente (acetoniitrilo). Las condiciones iniciales son malas en términos de solubilidad para las moléculas de polímero y se producirá una separación de fase. Se forman dos fases: una fase rica en polímero y una fase de disolvente altamente diluida. Después de la separación de fase, las moléculas de polímero se retienen en el sistema. Después de inyección, se aplica un gradiente de las condiciones iniciales en el disolvente bueno y durante este gradiente se produce la redisolución de las moléculas de polímero. El punto de redisolución (expresado en fracción de volumen de disolvente o no disolvente) depende principalmente de la masa molar y la composición química de la molécula de polímero. Cuando la molécula de polímero se redisuelve, las interacciones con la fase estacionaria (interacciones de columna) controlarán adicionalmente la separación (como se describe en Cools, Paul J.C.H. "Characterization of copolymers by gradient polymer elution chromatography" Ph. Thesis Eindhoven University of Technology, Países Bajos 1999).

En la figura 6 se muestra una representación esquemática de la polaridad y la distribución de polaridad.

En la figura 7 se muestra un cálculo de la distribución de polaridad.

\_En la figura 8 se muestra un cálculo de la distribución de polaridad.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede ilustrar igualmente mediante la figura 9, sin limitarse a esta realización. Ocho segmentos reactores tubulares están conectados en serie y se alimentaron cuatro corrientes del componente C a la corriente de reciclado.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede ilustrar igualmente mediante la figura 10, sin limitarse a esta realización. Ocho segmentos reactores tubulares están conectados en serie y se alimentaron dos corrientes del componente C a la corriente de reciclado.

### Ejemplos

Cromatografía de permeación en gel (GPC):

La dispersión del polímero se determina mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) usando un conjunto de columnas SEC de MZ Analysentechnik (Mainz, Alemania) (tipo de columna MZ-Gel SD Plus, copolímero de estireno/divinilbenceno altamente reticulado, tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$ ; (1ª columna: L: 300 mm, DI: 8 mm, porosidad: 100 A; 2ª columna: L: 300 mm, DI: 8 mm, porosidad: 10e3 A; 3ª columna: L: 300 mm, DI: 8 mm, porosidad: 10e5 A; 4ª columna: L: 300 mm, DI: 8 mm, porosidad: 10e6 A)); eluyente: tetrahidrofurano, caudal: 1,00 ml/min; volumen de inyección: 100,00  $\mu\text{l}$ , temperatura de columna: 35 °C; concentraciones de muestra en el intervalo de 0,1 - 0,2 % en peso, calibración mediante el uso de patrones de poliestireno de Polymer Standards Service (Mainz, Alemania) en el intervalo de 374 g/mol a 2.180.000 g/mol, se usó WINGPC de Polymer Standards Service (Mainz, Alemania) para la calibración.

Cromatografía por elución de polímero en gradiente (GPEC):

Se prepararon soluciones de ensayo por disolución de muestras de polímero en tetrahidrofurano (THF) con una concentración de 10 g/l. De la solución, se inyectaron 2  $\mu\text{l}$  en el dispositivo de medición de HPLC. La separación se realizó usando una columna de HPLC Waters XBridge Hilic con unas dimensiones de 4,6 x 50 mm y un tamaño de partícula de 2,5  $\mu\text{m}$ . Las condiciones de partida de eluyente fueron un 100 % de acetoniitrilo (ACN), y después de 0,3 ml la composición se cambió de forma lineal a una composición de un 60 %/40 % de agua/acetoniitrilo en 5,7 ml. Posteriormente, la composición se cambió a un 95 %/5 % de agua/acetoniitrilo en 0,3 ml. La columna cromatográfica se aclaró usando 1,5 ml de la última composición de eluyente mencionada y se reinició en 0,3 ml a las condiciones iniciales. El flujo volumétrico fue 3 ml/min y la temperatura de columna fue 80 °C. Para la detección, se usó un detector de dispersión de luz evaporativo (ELSD, tipo PL-ELS 2100 de Polymer Laboratories GmbH, Darmstadt) (condiciones de ELSD: longitud de onda de LED azul = 480 nm, temperatura de evaporación = 85 °C, temperatura del nebulizador = 50 °C, flujo de gas = 1,5 SLM (litro por minuto patrón)).

Columna: Waters XBridge Hilic; D.i. 4,6 mm; longitud 50 mm; temperatura de columna: 80 °C, caudal: 3 ml/min; volumen de inyección: 2 ml; concentración: 10 mg/ml; gradiente.

Volumen	H <sub>2</sub> O en peso	ACN en peso	Tiempo en min
0,15	0	100	0
0,45	0	100	0,1
6,15	60	40	2
6,25	95	5	2,033

5 Como materiales de referencia, se usaron polietilenglicol (peso molecular  $M_n = 6000$  g/mol, disponible como Pluriol® E 6000 en BASF SE), y acetato de polivinilo (peso molecular 50000 g/mol, disponible en Alfa Aesar Company (acetato de polivinilo con P.m. de aproximadamente 50000, número de orden A12732, número de lote 10163914). Se debe tener cuidado de que el peso molecular de la referencia de polietilenglicol sea el mismo que el del polietilenglicol usado como base de injerto (compuesto A) para la síntesis del polímero de injerto anfífilico.

10 La polaridad relativa y la distribución de polaridad del polímero de injerto anfífilico se pueden determinar analizando las señales de GPEC de la muestra de polímero de injerto así como del polietilenglicol y el acetato de polivinilo como compuestos de referencia. La cuantificación de la polaridad del producto se realiza por análisis de los resultados de los cromatogramas de GPEC, considerándolos como distribuciones no normales (Modern Engineering Statistics, Thomas P. Ryan, WileyInterscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007) o tomando el máximo de la distribución de polaridad y la anchura total en el semimáximo de la distribución de polaridad. Se usaron dos homopolímeros como referencia para convertir estos cromatogramas en una distribución de polaridad expresada en % de acetato de polivinilo. Eso significa que  $\mu$  es 0, cuando el acetato de polivinilo es 0 y  $\mu$  es 1, cuando el polietilenglicol es 1. Para describir la forma de la distribución de la polaridad de los polímeros, se calcularon el segundo momento central,  $\sigma^2$ , y su valor medio,  $\mu$ . La raíz cuadrada de  $\sigma^2$  es el análogo de la desviación estándar para una distribución de probabilidad de una variable continua. Por comparación del valor de  $\sigma$  para las diferentes muestras de polímero de injerto, se puede tener una medida de la anchura, o extensión, alrededor del valor esperado  $\mu$  de la polaridad.

20 La siguiente tabla resume la distribución de polaridad caracterizada por un máximo de la distribución de polaridad y la anchura total en el semimáximo en la distribución de polaridad:

	Máximo de la distribución de polaridad	Anchura total en el semimáximo
Ejemplo 23	0,529	0,42
Ejemplo 1	0,502	0,43
Ejemplo 22	0,500	0,61
Ejemplo 12	0,556	0,50
Ejemplo 24	0,595	0,39
Ejemplo Comparativo 1	0,407	0,28
Ejemplo Comparativo 2	0,413	0,32
Ejemplo Comparativo 3	0,700	0,28

#### Materiales:

25 Aditivo D1: tensioactivo no iónico (NIO) 1: alcohol Guerbet C10 ramificado individualmente alcoxilado, punto de turbidez aprox. 80 °C (medido de acuerdo con la norma EN 1890, procedimiento A), disponible como Lutensol XL100

Aditivo D2: tensioactivo NIO 2: alcohol Guerbet C10 ramificado individualmente alcoxilado, punto de turbidez aprox. 71 °C (medido de acuerdo con la norma EN 1890, procedimiento D), disponible como Lutensol XL70

30 Aditivo D3: tensioactivo NIO 3: alcohol Guerbet C10 ramificado individualmente alcoxilado, punto de turbidez aprox. 60 °C (medido de acuerdo con la norma EN 1890, procedimiento E), disponible como Lutensol XL50

Polialquilenglicol A: PEG 6000, polietilenglicol con peso molecular de  $M_n$  6000 g/mol, disponible, por ejemplo, como Pluriol® E6000.

Iniciador C: peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo: por ejemplo, disponible como "Trigonox 21 S" de Akzo Nobel

Los ocho segmentos reactores tubulares indicados como 2-2g se usaron para realizar la polimerización. El volumen de vacío de los segmentos reactores tubulares 2-2c es 45 ml cada uno y el de los segmentos reactores tubulares 2d-2g es 130 ml. Cada uno de los segmentos reactores tubulares 2-2g tiene una longitud de 50 cm y el diámetro interno de los segmentos reactores tubulares 2-2c es 1,2 cm y el de los segmentos reactores tubulares 2d-2g es 2,3 cm. Estos segmentos reactores tubulares se llenan con mezcladoras estáticas SMX de la compañía Fluitec y tienen un "puerto de entrada" indicado como el lado de alimentación y un "puerto de salida" indicado como del lado de salida. Las bombas usadas en esta instalación fueron bombas de engranajes microanulares, suministradas por la compañía HNP Mikrosysteme GmbH.

Estos segmentos reactores tubulares se han operado en serie, donde el puerto de salida del segmento reactor tubular 2 está conectado al lado de alimentación del segmento 2a.

#### Ejemplo 1:

En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 una corriente compuesta por una mezcla de 172 g/h de PEG 6000 (componente A), 27,1 g/h de Lutensol® XL 100 (componente D) a 85 °C y 64,5 g/h de acetato de vinilo (componente B) a temperatura ambiente se alimentaron. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 9,6 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente de reciclado directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 92 °C. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2d a una tasa de 4500 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2d). Una corriente de 64,5 g/h de acetato de vinilo (componente B) a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura del segmento reactor tubular 2d fue 91 °C. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2e se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2e a una tasa de 4500 g/h (la corriente de reciclado entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2e). Una corriente de 64,5 g/h de acetato de vinilo (componente B) a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente de reciclado directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura del segmento reactor tubular 2e fue 90,5 °C. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2f se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2e a una tasa de 4500 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2f). Una corriente de 64,5 g/h de acetato de vinilo (componente B) a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de 2f fue 90,5 °C. En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2g se alimentó una corriente de 9,6 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente. La temperatura del segmento reactor tubular 2g fue 100 °C y la presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 800 kPa.

#### Ejemplo 2:

En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 se alimentaron una corriente de 182 g/h de PEG6000 (componente A) a 85 °C y una corriente de 28,6 g/h de Lutensol® XL 100 (componente D) a 85 °C y una corriente de 12,6 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente. Una corriente de 273 g/h de acetato de vinilo (componente B) se alimentó en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2a a temperatura ambiente. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2 a 2g fue 95 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 400 kPa.

#### Ejemplo 3:

En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 se alimentaron una corriente de 137 g/h de PEG 6000 (componente A) a 85 °C y una corriente de 21,6 g/h de Lutensol® XL 100 (componente D) a 85 °C y una corriente de 9,5 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente. Una corriente de 205,5 g/h de acetato de vinilo (componente B) se alimentó en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2a a temperatura ambiente. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2 a 2g fue 95 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 500 kPa.

#### Ejemplo 4:

En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 se alimentaron una corriente de 91 g/h de PEG 6000 (componente A) a 85 °C y una corriente de 14,3 g/h de Lutensol® XL 100 (componente D) a 85 °C y una corriente de 6,3 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente. Una corriente de 136,5 g/h de acetato de vinilo (componente B) se alimentó en el lado de alimentación del



segmento reactor tubular 2a a temperatura ambiente. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2 a 2g fue 95 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

#### Ejemplo 5:

5 En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 se alimentaron una corriente de 167,7 g/h de PEG 6000 (componente A) a 85 °C y una corriente de 26,4 g/h de Lutensol® XL 100 (componente D) a 85 °C y una corriente de 20,8 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2e se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 600 g/h. En la corriente de reciclado, se alimentó una corriente de 251,6 g/h de acetato de vinilo (componente B) directamente antes de la bomba de engranajes (entre el lado de salida del segmento reactor tubular 2e y el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2) a temperatura ambiente. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2 a 2g fue 94 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

#### 15 Ejemplo 6:

En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 se alimentaron una corriente de 167,7 g/h de PEG 6000 (componente A) a 85 °C y una corriente de 26,4 g/h de Lutensol® XL 100 (componente D) a 85 °C y una corriente de 20,8 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 180 g/h. En la corriente de reciclado, se alimentó una corriente de 106,1 g/h de acetato de vinilo (componente B) directamente antes de la bomba de engranajes (entre el lado de salida del segmento reactor tubular 2c y el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2) a temperatura ambiente. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2 a 2g fue 95 °C. En el lado de alimentación de los segmentos reactores tubulares 2d y 2f se alimentaron dos corrientes de acetato de vinilo (componente B), cada una de 72,7 g/h, a temperatura ambiente. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

#### Ejemplo 7:

Una corriente de 167,7 g/h de PEG 6000 (componente A) a 85 °C y una corriente de 20,8 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol (componente C) se alimentaron a temperatura ambiente en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 180 g/h. En la corriente de reciclado se alimentó una corriente de 106,1 g/h de acetato de vinilo (componente B) directamente antes de la bomba de engranajes (entre el lado de salida del segmento reactor tubular 2c y el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2) a temperatura ambiente. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2 a 2g fue 95 °C. En el lado de alimentación de los segmentos reactores tubulares 2d y 2f se alimentaron dos corrientes de acetato de vinilo (componente B), cada una de 72,7 g/h, a temperatura ambiente. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

#### Ejemplo 8:

Una corriente compuesta por una mezcla de 167,7 g/h de PEG 6000 y 26,4 g/h de Lutensol® XL 100 a 85 °C y una corriente de 251,7 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 10,3 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en el lado de alimentación del segmento 2f. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 93 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

#### Ejemplo 9:

Una corriente de 167,7 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 251,7 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 10,3 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en el lado de alimentación del segmento 2f. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 93 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

**Ejemplo 10:**

Una corriente compuesta por una mezcla de 132,2 g/h de PEG 6000 a 85 °C se alimentó en el lado de alimentación del segmento de reactor 2. Una corriente de 198,3 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentó en el lado de alimentación del segmento 2d y una corriente de 9,1 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentaron en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2c. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2e a una tasa de 3200 g/h. En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2f se alimentó una corriente de 7,2 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 88 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 91 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

**Ejemplo 11:**

Una corriente de 182 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 273 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 10 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 90 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d- 2g fue 88 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

**Ejemplo 12:**

Una corriente de 182 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 273 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 5 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 90 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d- 2g fue 88 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

**Ejemplo 13:**

Una corriente de 178 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 267 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 20 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 90 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d- 2g fue 88 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

**Ejemplo 14:**

Una corriente de 303 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 151,5 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 10 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 90 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d- 2g fue 88 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

**Ejemplo 15:**

Una corriente de 303 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 151,5 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 9000 g/h. Una corriente de 10 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente

reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 90 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d- 2g fue 88 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 600 kPa.

#### 5 Ejemplo 16:

Una corriente de 182 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 136,5 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 10 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 92 °C. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2d a una tasa de 4500 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2d). Una corriente de 136,5 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C y la presión en el lado de salida del segmento 2g se reguló con una válvula de regulación a 600 kPa.

#### Ejemplo 17:

Una corriente de 182 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 182 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 10 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 92 °C. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2d a una tasa de 4500 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2d). Una corriente de 91 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C y la presión en el lado de salida del segmento 2g se reguló con una válvula de regulación a 500 kPa.

#### Ejemplo 18:

Una corriente compuesta por una mezcla de 162,7 g/h de PEG 6000 y 25,6 g de Lutensol XL100 a 85 °C y una corriente de 122 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida en el lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 10 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 92 °C. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2d a una tasa de 4500 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2d). Una corriente de 122 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C y la presión en el lado de salida del segmento 2g se reguló con una válvula de regulación a 500 kPa.

#### Ejemplo 19:

Una corriente de 261 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 97,9 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 9600 g/h. Una corriente de 10 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 92 °C. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2d a una tasa de 9600 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2d). Una corriente de 97,9 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C y la presión en el lado de salida del segmento 2g se reguló con una

válvula de regulación a 500 kPa.

**Ejemplo 20:**

Una corriente de 258 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 96,8 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 14,3 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 92 °C. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2d a una tasa de 4500 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2d). Una corriente de 96,8 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C y la presión en el lado de salida del segmento 2g se reguló con una válvula de regulación a 500 kPa.

**Ejemplo 21:**

Una corriente de 228 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 114 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4800 g/h. Una corriente de 12,7 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 92 °C. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2d se recicló de vuelta con una bomba de engranajes a una mezcladora dinámica conectada en el lado de alimentación de 2d a una tasa de 4800 g/h (la corriente reciclada entra en la bomba de engranajes→mezcladora dinámica→ semilla de alimentación de 2d). Una corriente de 114 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d-2g fue 93 °C y la presión en el lado de salida del segmento 2g se reguló con una válvula de regulación a 500 kPa.

**Ejemplo 22:**

Una corriente de 180 g/h de PEG 6000 a 85 °C y una corriente de 270 g/h de acetato de vinilo a temperatura ambiente se alimentaron en una mezcladora dinámica que está unida al lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del puerto de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 4500 g/h. Una corriente de 15 g/h de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a temperatura ambiente se alimentó en esta corriente reciclada directamente antes de la bomba de engranajes (en el lado de succión). La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2-2c fue 90 °C. La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2d- 2g fue 88 °C. La presión en el lado de salida de 2g se reguló mediante una barra de regulación de presión y se mantuvo constante a 500 kPa.

**Ejemplo 23:**

El reactor está compuesto por 3 segmentos indicados como 2, 2a y 2b. El segmento 2 es un tubo de acero con una longitud de 20 m y un diámetro interno de 4 mm con un volumen de vacío de 251 ml. El segmento 2a es un tubo de acero con una longitud de 10 m y un diámetro interno de 6 mm con un volumen de vacío de 283 ml. El segmento 2b es un tubo de acero con una longitud de 10 m y un diámetro interno de 8 mm con un volumen de vacío de 283 ml. Estos 3 segmentos se sumergieron en un baño de aceite. Estos segmentos reactores tubulares se operaron en serie, donde el puerto de salida del segmento 2 está conectado al lado de alimentación del segmento 2a y el puerto de salida del segmento 2a está conectado al lado de alimentación del segmento 2b. Una corriente compuesta por una mezcla de 255 g/h de PEG 6000, 67 g/h de Lutensol® XL 100 y 158 g/h y 31,5 g de una solución al 25 % en peso de Trigonox® 21 S en tripropilenglicol a 60 °C se alimentó en el lado de alimentación del segmento 2. Una corriente del lado de salida del segmento 2a se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento 2 a una tasa de 696 g/h. El baño de aceite en el que se sumergieron los 3 segmentos de reactor tenía una temperatura de 90 °C. El segmento 2 tenía una presión de 690 kPa, el segmento 2a tenía la presión de 640 kPa y el segmento 2b tenía una presión de 390 kPa.

**Ejemplo 24:**

55 Materiales:

Polialquilenglicol A: PEG 4000, polietilenglicol con peso molecular de Mn 4000 g/mol, disponible, por ejemplo, como Pluriol® E4000.

Monómero B: Acetato de vinilo y acrilato de butilo

Iniciador C: peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo: por ejemplo disponible como "Trigonox® 21 S" de Akzo Nobel

5 Los ocho segmentos reactores tubulares indicados como 2-2h (véase la Figura 9) se usaron para realizar la polimerización. El volumen de vacío de los segmentos reactores tubulares 2, 2b, 2d, y 2f es 56,5 ml cada uno y el de los segmentos reactores tubulares 2a, 2c, 2e, y 2g es 208 ml. El segmento 2h tiene un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 2 m y un volumen de 56,5 ml. Cada uno de los segmentos reactores tubulares 2-2g tiene una longitud de 50 cm y el diámetro interno de los segmentos reactores tubulares 2, 2b, 2d, y 2f es 1,2 cm y el de los segmentos reactores tubulares 2a, 2c, 2e, y 2g es 2,3 cm. Estos segmentos reactores tubulares se vaciaron y no se usó ningún material insertado tal como mezcladoras estáticas y tienen un "puerto de entrada" indicado como el lado de alimentación y un "puerto de salida" indicado como el lado de salida. Las bombas usadas en esta instalación fueron bombas de engranajes de la compañía Gather.

15 Estos segmentos reactores tubulares se conectaron para formar 4 Bucles en serie. Cada Bucle consistía en 2 segmentos (Bucle 1: Segmento 2 y 2a, Bucle 2: Segmento 2b y 2c, Bucle 3: Segmento 2d y 2e, Bucle 4: Segmento 2f y 2g), donde el lado de salida de un segmento se recicló en el lado de alimentación del segundo segmento realizando el bucle. Cada Bucle consistía en un segmento grande (es decir, de diámetro interno de 2,3 cm) y un segmento pequeño (es decir, de diámetro interno de 1,2 cm).

20 Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2a se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 108 kg/h. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2b a una tasa de 108 kg/h. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2e se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2d a una tasa de 92 kg/h. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2g se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2f a una tasa de 80 kg/h.

25 En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 se alimentó una corriente compuesta por 369 g/h de PEG 4000 (componente A).

Se alimentaron 2 corrientes, cada una de 123 g/h de una mezcla de acetato de vinilo y acrilato de butilo (92 % en peso Acetato de vinilo y 8 % en peso acrilato de butilo) (componente B) a temperatura ambiente en el bucle 1 y el bucle 2 en el lado de alimentación del segmento 2a y 2c respectivamente.

30 Se alimentaron 2 corrientes (cada una de 10,3 g/h) de una solución al 25 % en peso de Trigonox®21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente en la corriente de reciclado del Bucle 1 y el Bucle 2 directamente después de la bomba de engranajes (en el lado de presión). Además, se alimentaron 2 corrientes (cada una de 5,1 g/h) de una solución al 25 % en peso de Trigonox®21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente en la corriente de reciclado del Bucle 3 y el Bucle 4 directamente después de la bomba de engranajes (en el lado de presión).

35 La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2- 2g fue 105 °C. La temperatura del segmento reactor tubular 2h fue 120 °C.

La presión en el lado de salida de 2h se reguló mediante una válvula de regulación de presión y se mantuvo constante a 1500 kPa.

#### Ejemplo 25:

40 Materiales:

Polialquilenglicol A: PEG 4000, polietilenglicol con peso molecular de Mn 4000 g/mol, disponible, por ejemplo, como Pluriol® E4000.

Monómero B: Acetato de vinilo y acrilato de butilo

Iniciador C: peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo: por ejemplo disponible como "Trigonox® 21 S" de Akzo Nobel

45 Aditivo D1: tensioactivo no iónico (NIO) 1: alcohol Guerbet C10 ramificado individualmente alcoxilado, punto de turbidez aprox. 80 °C (medido de acuerdo con la norma EN 1890, procedimiento A), disponible como Lutensol® XL100

50 Los ocho segmentos reactores tubulares indicados como 2-2h (véase la Figura 10) se usaron para realizar la polimerización. El volumen de vacío de los segmentos reactores tubulares 2, 2b, 2d, y 2f es 56,5 ml cada uno y el de los segmentos reactores tubulares 2a, 2c, 2e, y 2g es 208 ml. El segmento 2h tiene un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 2 m y un volumen de 56,5 ml. Cada uno de los segmentos reactores tubulares 2-2g tiene una longitud de 50 cm y el diámetro interno de los segmentos reactores tubulares 2, 2b, 2d, y 2f es 1,2 cm y el de los segmentos reactores tubulares 2a, 2c, 2e, y 2g es 2,3 cm. Estos segmentos reactores tubulares se vaciaron y no se usó ningún material insertado tal como mezcladoras estáticas y tienen un "puerto de entrada" indicado como el lado

de alimentación y un “puerto de salida” indicado como el lado de salida. Las bombas usadas en esta instalación fueron bombas de engranajes de la compañía Gather.

5 Estos segmentos reactores tubulares se conectaron para formar 4 Bucles en serie. Cada Bucle consistía en 2 segmentos (Bucle 1: Segmento 2 y 2a, Bucle 2: Segmento 2b y 2c, Bucle 3: Segmento 2d y 2e, Bucle 4: Segmento 2f y 2g), donde el lado de salida de un segmento se recicló en el lado de alimentación del segundo segmento realizando el bucle. Cada Bucle consistía en un segmento grande (es decir, de diámetro interno de 2,3 cm) y un segmento pequeño (es decir, de diámetro interno de 1,2 cm).

10 Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2a se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 a una tasa de 108 kg/h. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2c se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2b a una tasa de 108 kg/h. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2e se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2d a una tasa de 92 kg/h. Una corriente del lado de salida del segmento reactor tubular 2g se recicló de vuelta con una bomba de engranajes en el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2f a una tasa de 80 kg/h.

15 En el lado de alimentación del segmento reactor tubular 2 se alimentó una corriente compuesta por 423,4 g/h a 80 °C de PEG 4000 (componente A) y 66,6 g/h de Lutensol XL100 (Componente D1).

Se alimentaron 2 corrientes, cada una de 212,8 g/h de acetato de vinilo (componente B) a temperatura ambiente en el bucle 1 y el bucle 2 en el lado de alimentación del segmento 2a y 2c respectivamente.

20 Se alimentaron 2 corrientes (cada una de 27,1 g/h) de una solución al 25 % en peso de Trigonox®21 S en tripropilenglicol (componente C) a temperatura ambiente en la corriente de reciclado del Bucle 1 y el Bucle 2 directamente después de la bomba de engranajes (en el lado de presión).

La temperatura de los segmentos reactores tubulares 2- 2g fue 105 °C. La temperatura del segmento reactor tubular 2h fue 120 °C.

25 La presión en el lado de salida de 2h se reguló mediante una válvula de regulación de presión y se mantuvo constante a 1500 kPa.

#### **Ejemplo Comparativo 1:**

Se prepara un polímero de injerto de la composición PEG6000 (40 % en peso) / acetato de vinilo (60 % en peso) en un procedimiento semicontinuo de acuerdo con el documento de Patente EP-A-219 048.

#### **Ejemplo Comparativo 2:**

30 Se prepara un polímero de injerto de la composición PEG6000 (40 % en peso) / acetato de vinilo (60 % en peso) en un procedimiento semicontinuo de acuerdo con el documento de Patente WO 2007/138053 A1.

#### **Ejemplo Comparativo 3:**

Se prepara un polímero de injerto de la composición PEG4000 (40 % en peso) / acetato de vinilo (60 % en peso) en un procedimiento semicontinuo de acuerdo con el documento de Patente WO 2007/138053 A1.

35

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo de preparación de polímeros de injerto anfífilos, en el que un componente de éster de vinilo (B) compuesto por acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y, si se desea, un monómero etilénicamente insaturado adicional (B2), se polimeriza en presencia de un óxido de polialquileo (A), un iniciador formador de radicales libres (C) y, si se desea, un aditivo (D), a una temperatura media de polimerización a la que el iniciador (C) tiene un tiempo medio de descomposición de 1 a 500 min, en al menos un segmento reactor tubular con un lado de alimentación y un lado de salida, a través del cual circula la mezcla de reacción que comprende al menos una parte de los componentes (A) a (C), y si se desea (D), en el que al menos dos segmentos tubulares están conectados en serie, en el que el primer segmento reactor tubular tiene un primer lado de alimentación y un primer lado de salida, en el que el primer segmento reactor tubular está conectado al segundo segmento reactor tubular a través del primer lado de salida que corresponde al segundo lado de alimentación del segundo segmento tubular y mediante lo cual se retira al menos una corriente de reciclado desde el lado de salida de al menos un segmento reactor tubular y se recicla en el lado de entrada de uno de los segmentos reactores tubulares.
2. El procedimiento continuo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la polimerización tienen lugar en al menos dos segmentos reactores tubulares conectados en serie.
3. El procedimiento continuo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción de la corriente de reciclado con respecto a la corriente de alimentación está entre 1 y 1000.
4. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 3, en el que
- se introduce un 90-100 % de la cantidad total del componente (A) en el primer lado de alimentación,
  - se introduce un 0-60 % de la cantidad total del componente (B) en el primer lado de alimentación,
  - se introduce un 10-60 % de la cantidad total del componente (C) en el primer lado de alimentación,
  - si se desea, se introduce un 0-100 % de la cantidad total del componente (D) en el primer lado de alimentación,
  - mediante lo cual se introduce la cantidad restante de los componentes (A) a (D) después del primer segmento reactor tubular en al menos un lado de salida o entrada de un segmento reactor tubular posterior.
5. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se usan de un 15 a un 85 % en peso de un componente de éster de vinilo (B), compuesto por un 70 a un 100 % en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y de un 0 a un 30 % en peso del monómero etilénicamente insaturado adicional (B2), de un 15 a un 70 % en peso de óxido de polialquileo (A) de masa molecular promedio  $M_n$  de 1000 a 20000, de un 0,1 a un 3 % en peso, en base al compuesto (B), del iniciador formador de radicales libres (C) y de un 0 a un 40 % en peso, en base a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un aditivo (D), mediante lo que la suma de lo cual es en total un 100 %.
6. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos un lado de alimentación, un segmento reactor tubular o un lado de salida está equipado con una mezcladora.
7. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que al menos un segmento reactor tubular tiene una relación de superficie con respecto a volumen de al menos  $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .
8. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la temperatura del lado de alimentación es inferior a la temperatura media de polimerización a la que el tiempo medio del iniciador de radicales libres es más de 5 h.
9. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la relación de la longitud de al menos un segmento reactor tubular en la dirección del flujo de la corriente con respecto al diámetro es de 1000:1 a 10:1.
10. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos un segmento reactor tubular es un reactor tubular lleno con un relleno miliestructurado.
11. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el tiempo de polimerización es hasta 2 horas.
12. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la presión en al menos un segmento reactor tubular es al menos 2 bares.
13. El procedimiento continuo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el tiempo de residencia promedio de al menos uno de los componentes (A), (B), (C) o (D) en al menos un segmento reactor tubular está en un intervalo de 2 min a 30 min.
14. El procedimiento continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la concentración local del componente (B) se mantiene constante a lo largo del tiempo en al menos un segmento reactor tubular.

FIG.1

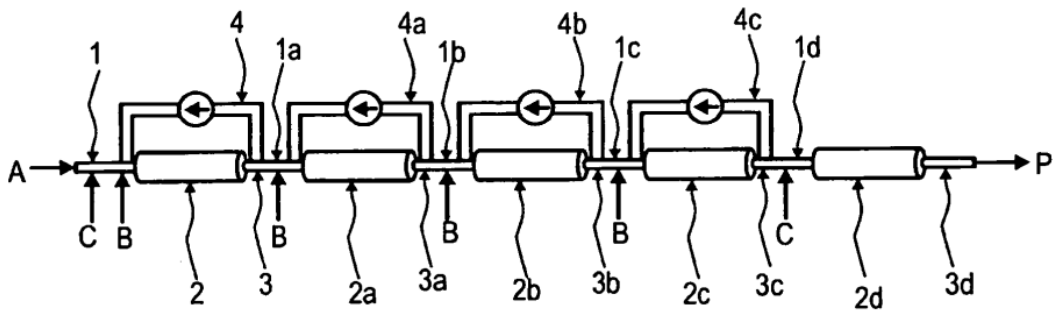




FIG.2

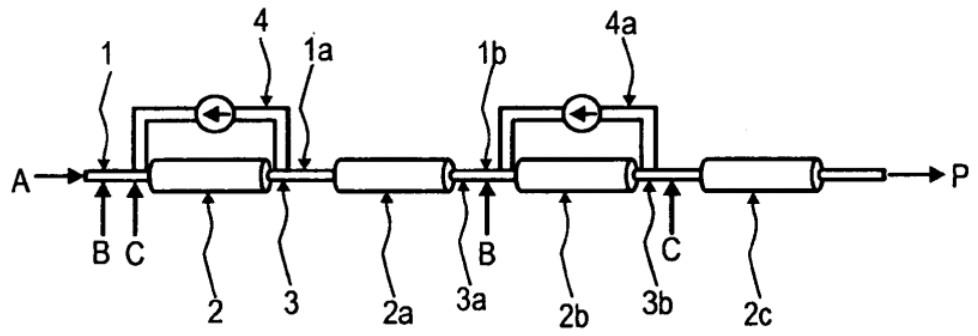


FIG.3

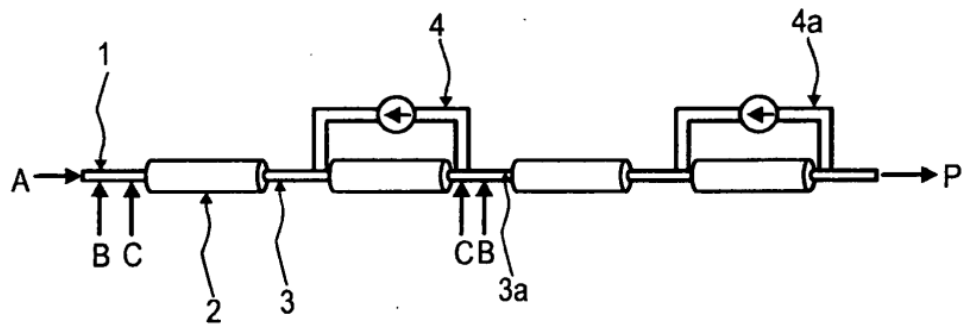


FIG.4

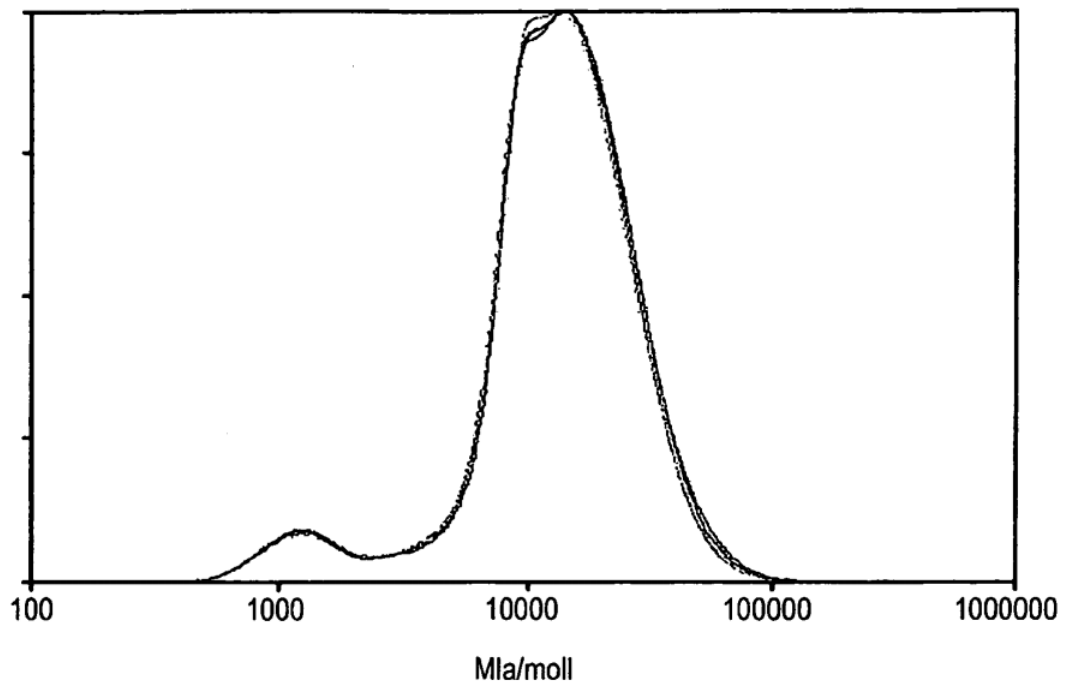


FIG.5

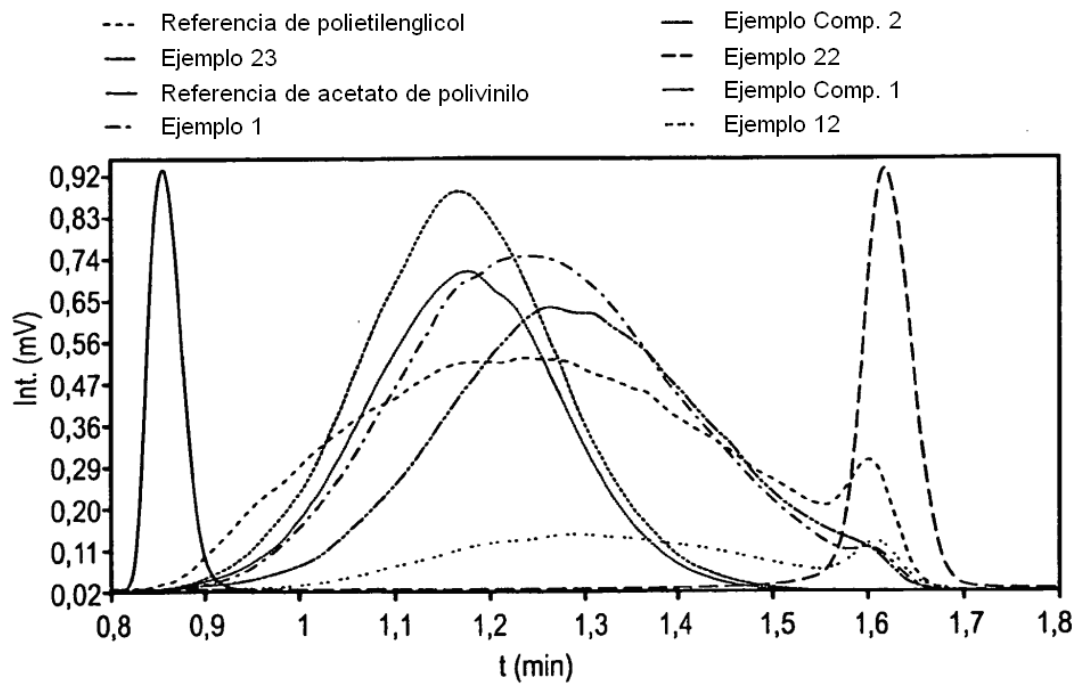


FIG.6

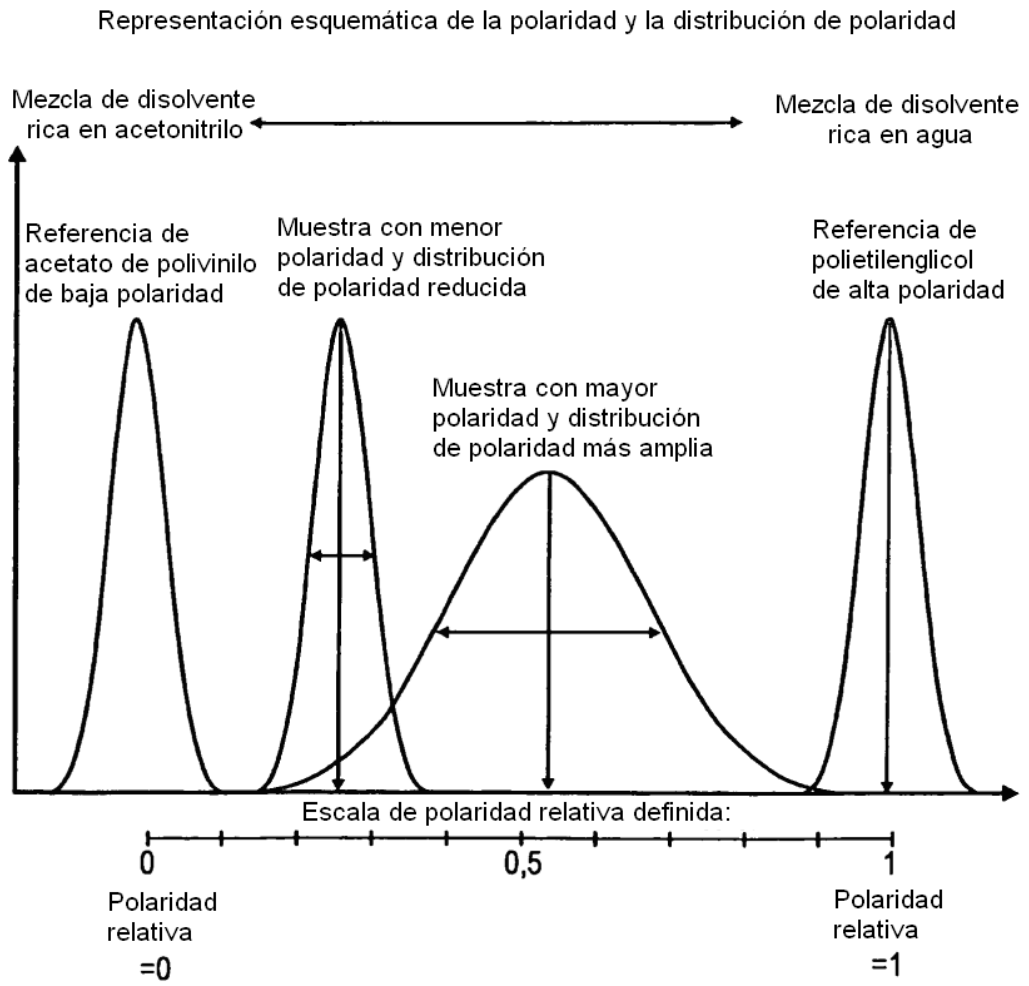


FIG.7

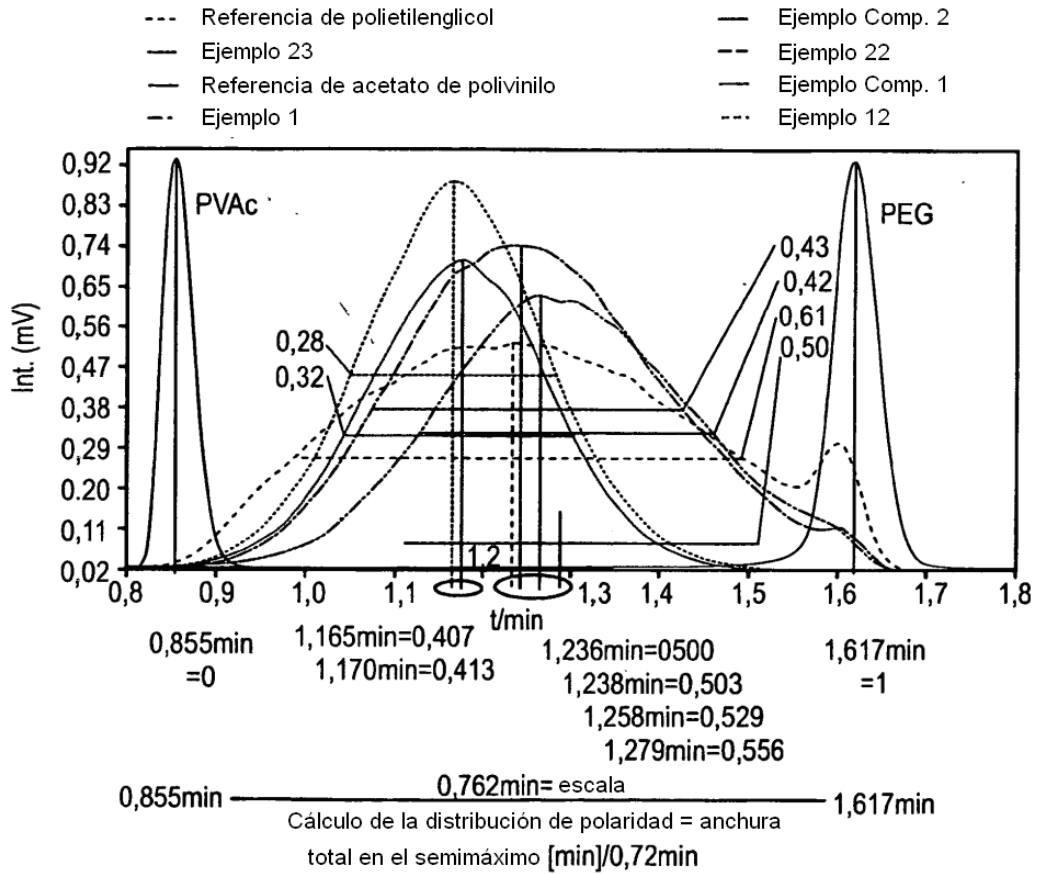


FIG.8

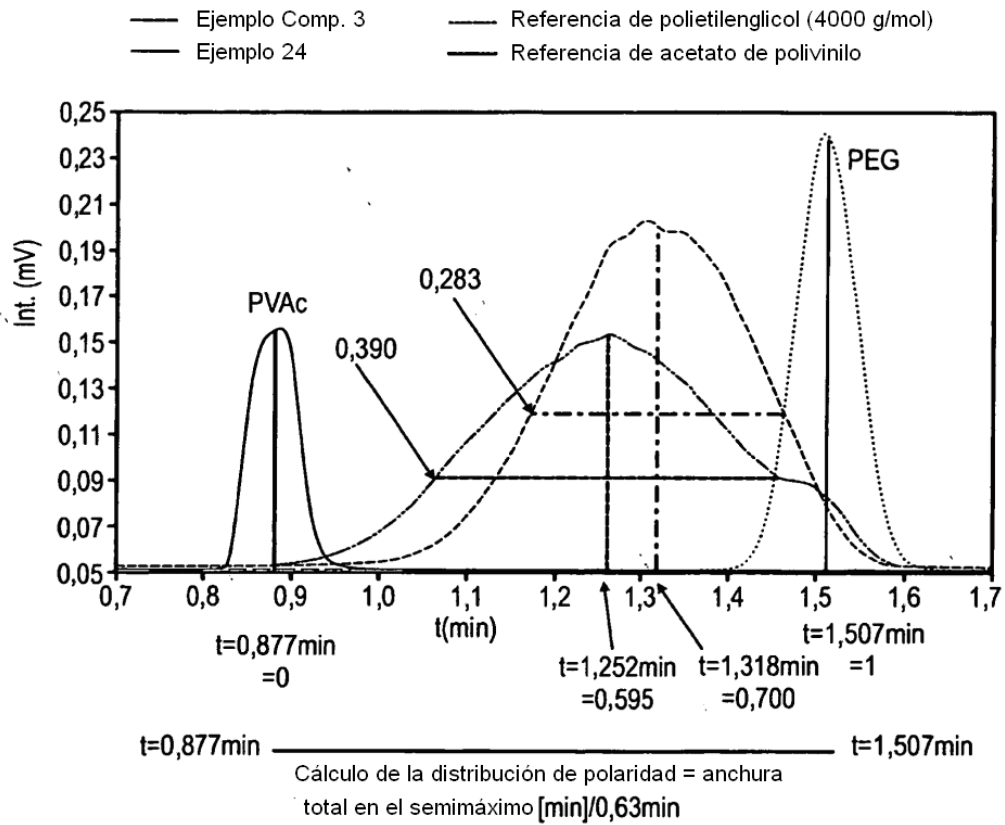


FIG.9

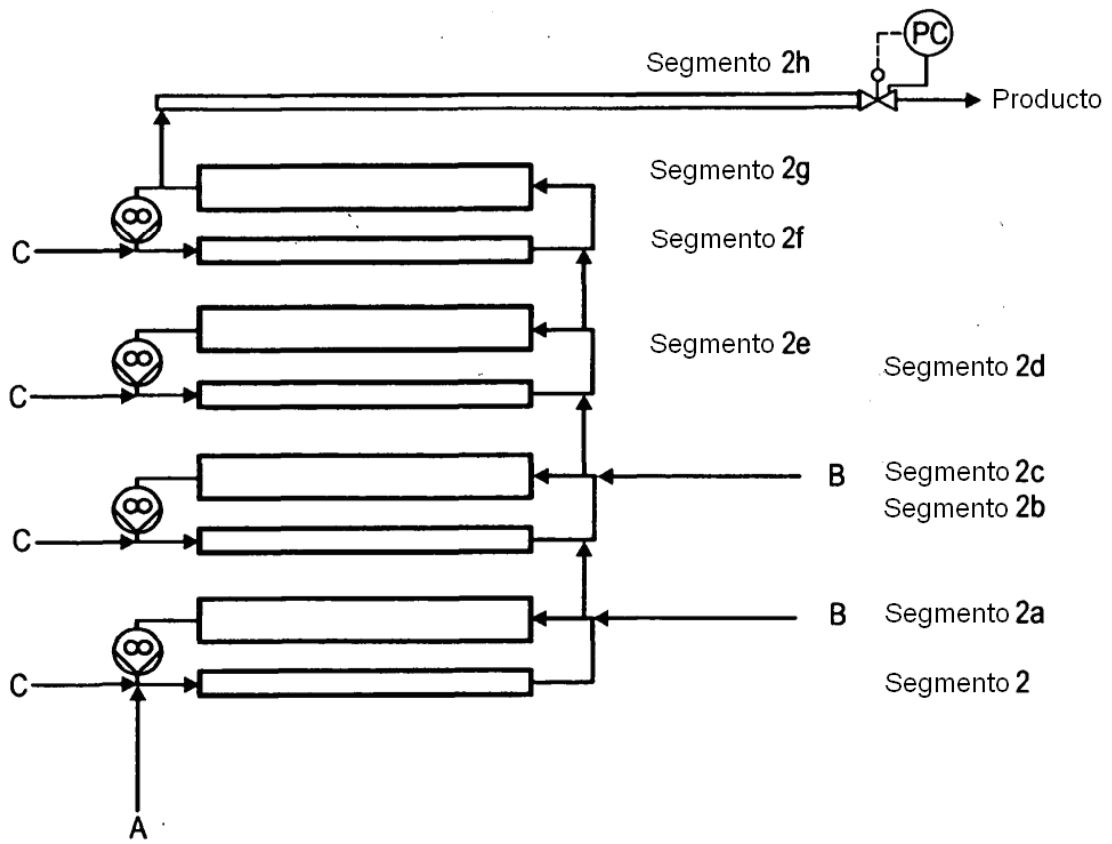




FIG.10

