

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 881**

51 Int. Cl.:

C08F 20/06 (2006.01)

C08F 22/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2014 PCT/FR2014/053038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092186**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2014 E 14814956 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3083715**

54 Título: **Procedimiento de polimerización del ácido (met) acrílico en solución**

30 Prioridad:
20.12.2013 FR 1363258

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.08.2018

73 Titular/es:
**COATEX (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:
SUAU, JEAN-MARC

74 Agente/Representante:
MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 678 881 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización del ácido (met) acrílico en solución

5

Campo de la invención

10 La presente invención hace referencia al campo de la técnica de la polimerización por radicales del ácido (met) acrílico. Más específicamente, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de polimerización por radicales, a los polímeros así obtenidos y a sus aplicaciones en la industria.

Antecedentes de la invención

Existen varios procedimientos de polimerización radical.

20 Podemos mencionar primero los procedimientos que usan solventes orgánicos como los alcoholes secundarios tales como el isopropanol. Estos procedimientos no son satisfactorios hoy porque generan compuestos orgánicos volátiles (VOC o VOC).

25 Por un lado, es necesario eliminar estos disolventes al final de la reacción, lo que conlleva al efecto de complicar el procedimiento industrial para preparar el polímero.

30 Por otro lado, los efectos sobre la salud y el medio ambiente de estos disolventes se reconocen como muy dañinos, por lo que tratamos de evitar producirlos. Finalmente, incluso después de la purificación (destilación), todavía hay trazas de disolvente en la solución de polímero.

Existen otros procedimientos para sintetizar polímeros poliacrílicos que tienen lugar en el agua y que no generan compuestos orgánicos volátiles.

35 Entre los diversos procedimientos de polimerización por radicales, también se puede mencionar la polimerización radicalaria controlada del tipo de Transferencia de Cadena de Fragmentación de Adición Reversible (RAFT por sus siglas en inglés de *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer*) que permite realizar cabo la polimerización viva de un monómero. Tal procedimiento también hace posible obtener polímeros que tengan índices de polidispersabilidad IP bajos (también denominados índice de polimolecularidad), lo que los hace particularmente efectivos para ciertas aplicaciones.

40 Para llevar a cabo una polimerización de radicales controlada del tipo RAFT, y así obtener un polímero de peso molecular esperado que tenga un buen índice IP, es importante introducir en el medio de reacción una cantidad disponible de un agente de transferencia de cadena, en otras palabras acoplar una cantidad de agente de transferencia de cadena de modo que cada cadena a polimerizar se funcionalice mediante un agente de transferencia de cadena.

45 Además, es importante que este agente de transferencia de cadena ya esté disponible cuando se inicia la polimerización, es decir cuando se calienta el reactor de polimerización y se generan radicales. Esto implica que deben usarse grandes cantidades de agente de transferencia de cadena en un procedimiento de polimerización de radicales controlados del tipo RAFT.

50 A pesar de todas las ventajas resultantes de la polimerización RAFT, el uso de tales cantidades de agente de transferencia de cadena tiene una serie de desventajas.

55 En primer lugar, resulta que los agentes de transferencia de cadena son productos caros, lo que tiene un impacto significativo en el costo del polímero obtenido.

60 Además, cuando se usan agentes de transferencia de cadena de azufre como se describe en los documentos WO 02/070571, WO 2005/095466 y WO 2006/024706 se encuentra que una fracción de estos compuestos se degradará en subproductos libres de azufre del tipo CS₂ et H₂S, y terminan en la solución acuosa de polímero final y en el flujo del procedimiento, teniendo así un impacto negativo en el ser humano y en el medio ambiente. Además, la presencia de estos subproductos de azufre en la solución acuosa genera durante el uso del polímero emisiones gaseosas nocivas para los humanos.

65 Hay procedimientos alternativos a la polimerización radical controlada del tipo RAFT. Uno de ellos utiliza agua oxigenada como iniciador, así como, por ejemplo, el sulfato de cobre, que actúa como catalizador y agente de transferencia de cadena. Sin embargo, para obtener un polímero que tiene un peso molecular de

menos de 8000 g / mol, por ejemplo del orden de 6000 g / mol, es necesario aplicar grandes cantidades de catalizador, lo que genera importantes cantidades de subproductos contaminantes.

5 Alternativamente, se usa ácido tioláctico u otro mercaptano RSH como agente de transferencia de cadena adicional, pero de nuevo para obtener un polímero que tiene un peso molecular de menos de 8000 g / mol, por ejemplo del orden de 6000 g / mol, es necesario aplicar cantidades significativas de ácido tioláctico o, más en general, agente de transferencia.

10 Aún en otros procedimientos se usa hipofosfito de sodio, de la fórmula química NaPO_2H_2 , como un agente de transferencia de cadena y oxidación-reducción, en presencia de peróxido de hidrógeno o generador de radicales. El documento GB 771 573 A1 en particular, describe dicho procedimiento. Este procedimiento tiene la gran desventaja de requerir grandes cantidades de hipofosfito de sodio, una fracción del fósforo que se injerta en el polímero, otra fracción del fósforo encontrado en forma de sales de fósforo en el agua de procedimiento. Esto es, por un lado, una desventaja cuando se usa el polímero y, por otro lado, un contaminante para el medio ambiente.

Breve descripción de la invención

20 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un polímero de ácido (met) acrílico que tenga un peso molecular inferior a 8000 g / mol, por ejemplo, inferior a 7000 g / mol, lo que permite obtener por este procedimiento una solución acuosa de polímeros que contiene menos subproductos del tipo sulfuro de carbono CS_2 o sulfuro de hidrógeno H_2S , para reducir los riesgos en los humanos y en el medio ambiente durante la síntesis del polímero, pero también durante el uso de la solución polimérica.

30 Otro objeto de la presente invención es reducir la cantidad de contaminantes en las aguas de procedimiento relacionadas con el uso de reactivos que contienen azufre y fósforo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un polímero poliacrílico sin disolvente, es decir que no genere compuestos orgánicos volátiles.

35 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar un polímero que tenga un buen índice de IP mientras se controlan los costes asociados con el procedimiento.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir una solución acuosa de polímero que contiene pocos monómeros no polimerizados.

40 El inventor ha desarrollado un nuevo procedimiento para la preparación, sin un disolvente distinto del agua, de un polímero de ácido (met) acrílico en solución, teniendo el polímero un peso molecular de menos de 8000 g / mol. Este procedimiento se basa en particular en la preparación de un monómero de acrilato de cobre, metacrilato de cobre o maleato de cobre usando, por ejemplo, carbonato de cobre, o un derivado del mismo, y luego usando este monómero especial durante la polimerización de monómeros de ácido (met) acrílico. De acuerdo con este procedimiento, ya no es necesario el uso de un agente de transferencia de cadena de azufre como se describe en los documentos WO 02/070571, WO 2005/095466 y WO 2006/024706.

50 El procedimiento que es el objeto de la presente invención es por lo tanto nuevo en comparación con la solicitud de patente francesa publicada bajo el número FR 2 995 899, así como en relación con la solicitud de patente francesa presentada el 26 de noviembre de 2013, bajo el número 13 61631 y aún sin publicar.

Procedimiento de polimerización:

55 De esta forma, un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un polímero de ácido (met) acrílico en solución acuosa, que tiene dicho polímero un peso molecular de menos de 8000 g / mol, que comprende las siguientes etapas:

- 60
- a) preparar un (met) acrilato de cobre y / o un maleato de cobre en un reactor de síntesis.
 - b) introducir una sal de hierro en el reactor, por ejemplo, sulfato de hierro, o un derivado hidratado del mismo.
 - c) calentar el reactor a una temperatura de al menos 60°C.
 - 65 d) introducir en el reactor, de manera continua y simultánea, los siguientes compuestos:
 - d1) el monómero (s) (met) acrílico a polimerizar.

d2) un sistema iniciador de polimerización, por ejemplo, peróxido de hidrógeno.

5 El procedimiento para preparar el polímero tiene lugar en solución acuosa. Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención comprende, además de las etapas mencionados anteriormente, una etapa de introducción de agua en el reactor de síntesis.

Esta introducción de agua generalmente es la primera etapa implementada en el procedimiento que es el objeto de la presente invención.

10 La etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en preparar una cierta cantidad de un "monómero especial", concretamente acrilato de cobre, metacrilato de cobre y / o maleato de cobre. Puede ser una mezcla de monómeros especiales, por ejemplo en forma de acrilato o diacrilato, metacrilato o dimetacrilato, maleato o dimaleato, dada la ionicidad del cobre en solución acuosa.

15 Para preparar este monómero especial, se introducen en el reactor de síntesis monómeros de ácido acrílico, ácido metacrílico y / o ácido maleico y un compuesto que contiene átomos de cobre, por ejemplo carbonato de cobre o uno de sus derivados. Por "carbonato o derivado de cobre o derivados" o "compuesto de tipo carbonato de cobre" se entiende el compuesto CuCO_3 o cualquier otro derivado, por ejemplo $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Por ejemplo, malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) y azurita / chessilita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$). En otras palabras, un compuesto de carbonato de cobre es un compuesto que tiene al menos un átomo de cobre y que se solubiliza y degrada una vez en agua y en condiciones ácidas. Por lo tanto, dicho compuesto no puede considerarse como un catalizador que, por definición, vuelve a su forma inicial después de la reacción. El monómero ácido (ácido acrílico, ácido metacrílico y / o ácido maleico) debe ser superior al compuesto que contiene átomos de cobre, de modo que todos los iones de Cu^{2+} de este compuesto están en forma solvatada.

Todos los aspectos de la presente invención descritos a continuación pueden considerarse solos o en combinación.

30 De acuerdo con la etapa b) del procedimiento, que puede ser simultánea con la etapa a), se agrega una sal de hierro al reactor de síntesis.

Por "sal de hierro" se entiende, por ejemplo, el compuesto FeSO_4 o cualquier otro derivado hidratado, por ejemplo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

35 El procedimiento de la invención se basa en el uso conjunto de "monómeros de cobre especiales" (acrilato de cobre, metacrilato de cobre y / o maleato de cobre) y sal de hierro (por ejemplo, el FeSO_4 o uno de sus derivados hidratados). El inventor se ha dado cuenta, y demuestra de aquí en adelante, que el uso simultáneo de estos dos compuestos permite preparar polímeros de ácido (met) acrílico, sin recurrir a un agente de transferencia de cadena de azufre, como los descritos en los documentos WO 02/070571, WO 2005/095466 y WO 2006/024706.

40 Por lo tanto, el procedimiento de la invención permite reducir la contaminación del polímero obtenido, así como la producción de subproductos contaminantes de tipo CS_2 o H_2S , porque no se usa ninguno de estos agentes que contienen azufre.

También hace posible reducir considerablemente el costo de preparación del polímero poli (met) acrílico.

50 El procedimiento de la presente invención resuelve uno de los principales problemas técnicos de la presente invención, a saber, proporcionar un procedimiento para preparar un polímero de ácido (met) acrílico que tiene un peso molecular de menos de 8000 g / mol, por ejemplo, menos de 6000 g / mol.

55 Se debe observar, además, que el procedimiento de la invención es un procedimiento que no usa disolventes tales como alcoholes secundarios tales como el isopropanol o cualquier otro disolvente capaz de generar compuestos orgánicos volátiles (COV). El procedimiento de la presente invención se realiza de hecho sin disolvente orgánico. Por "disolvente" o "disolvente orgánico" se entiende cualquier sustancia inerte, con respecto a los reactivos y productos de reacción en fase líquida a su temperatura de uso, cuya función es diluir otras sustancias sin modificarlas químicamente y sin modificarse.

60 También hace posible prescindir de agentes de transferencia de cadena, que son bien conocidos por los expertos en la materia, tales como mercaptanos y haluros de alquilo.

65 De acuerdo con la presente invención, el polímero de ácido (met) acrílico en solución obtenido por polimerización, según el procedimiento descrito anteriormente, tiene un peso molecular de menos de 8000 g / mol. De acuerdo con una realización, tiene, además, un índice IP de polidispersibilidad de entre 2 y 3.

Los polímeros generalmente se caracterizan por dos índices / tamaño / valor:

- el índice de polimolecularidad IP (también denominado polidispersidad equivalente PD); y
- el peso molecular (igualmente denominados de manera equivalente como masa molecular o peso molecular), expresado en g / mol

5

El índice de polimolecularidad corresponde a la distribución de las masas molares de las diferentes macromoléculas dentro del polímero de ácido (met) acrílico. Si todas las macromoléculas tienen la misma longitud (y por lo tanto el mismo peso molecular), este índice está cerca de 1. Si, por otro lado, las macromoléculas tienen diferentes longitudes (y por lo tanto diferentes pesos moleculares), el índice de IP es mayor que 1.

10

Cuanto mayor sea el índice de IP del polímero cerca de 1, más efectivo será en sus diversas aplicaciones.

15

Sin embargo, puede ser muy costoso obtener un polímero de ácido (met) acrílico que tenga un número de IP cercano a 1.

El procedimiento de la presente invención hace posible obtener un polímero de ácido (met) acrílico que tiene un buen índice de IP al tiempo que se controlan los costos asociados con el procedimiento.

20

De acuerdo con una realización, este índice de IP está entre 2 y 3.

De acuerdo con la etapa c) del procedimiento que es el objeto de la presente invención, el reactor de síntesis se calienta a una temperatura mínima de 60°C antes de que se introduzcan los monómeros a polimerizar.

25

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el reactor se calienta a una temperatura de al menos 80°C, por ejemplo a 95°C.

30

Se mantiene una temperatura de al menos 60°C, por ejemplo 85°C o 90°C, durante todo el paso de polimerización d).

35

La etapa de polimerización d) requiere el uso de un sistema iniciador de la polimerización. Por "sistema iniciador de polimerización" o "sistema iniciador de polimerización" se entiende un sistema capaz de iniciar la polimerización de los monómeros. Clásicamente es un compuesto químico con la capacidad de generar radicales libres.

40

Según un aspecto de la presente invención, el sistema iniciador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, persulfatos de sodio, persulfatos de potasio, persulfatos de amonio, hidroperóxidos y una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el sistema iniciador de polimerización usado en el paso d2) es peróxido de hidrógeno, también llamado como agua oxigenada, H₂O₂.

45

Según un aspecto de la presente invención, la etapa a) del procedimiento comprende introducir en un reactor de síntesis:

- a1) agua.
- a2) carbonato de cobre CuCO₃, o uno de sus derivados, y
- a3) ácido (met) acrílico o ácido maleico, en exceso molar con respecto al compuesto a2).

50

Esta etapa conduce a la preparación de un (met) acrilato de cobre y / o un maleato de cobre en el reactor de síntesis.

55

Por "(met) acrilato de cobre" se entiende un acrilato de cobre y / o un metacrilato de cobre.

El ácido (met) acrílico o ácido maleico se encuentra en exceso molar con respecto al compuesto a2), de modo que todos los átomos de cobre del compuesto a2) están en forma ionizada en el reactor de síntesis.

60

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el porcentaje en peso (peso / peso) entre el (met) acrilato de cobre o el maleato de cobre, obtenido con la etapa a), y dicho(s) monómero(s) (met) acrílico(s) a polimerizar, de acuerdo con la etapa d), está entre 0,5 y 5%, por ejemplo entre 1 y 4%, o entre 1,5 y 3%.

65

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el porcentaje en peso (peso / peso) entre la sal de hierro, por ejemplo, sulfato de hierro, o uno de sus derivados hidratados, y dicho(s) monómero(s) (met)acrílico(s) a polimerizar está entre 0,01 y 3%, por ejemplo entre 0,03 y 1%, o entre 0,05 y 0,5%.

De acuerdo con otro aspecto, el procedimiento de la invención es tal que:

- as etapas a) y b) son simultáneas,
- se utiliza carbonato de cobre CuCO_3 , un derivado del mismo para preparar dicho (met) acrilato de cobre o maleato de cobre,
- la sal de hierro es un sulfato de hierro o un derivado hidratado del mismo.

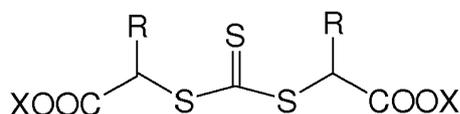
La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un polímero de ácido (met) acrílico en solución acuosa, que tiene un peso molecular de menos de 8000 g / mol, que comprende las siguientes etapas:

- A) introducir en un reactor de síntesis:
- A1) agua,
 - A2) carbonato de cobre CuCO_3 , o uno de sus derivados,
 - A3) ácido (met) acrílico o ácido maleico, y
 - A4) sulfato de hierro FeSO_4 , o uno de sus derivados hidratados,
- B) calentar el reactor a una temperatura de al menos 60°C ,
- C) introducir en el reactor, de manera continua y simultánea, los siguientes compuestos:
- C1) el (los) monómero(s) (met)acrílico(s) a polimerizar,
 - C2) un sistema iniciador de polimerización.

De acuerdo con otro aspecto de este objeto de la presente invención, el porcentaje en peso (peso / peso) entre el carbonato de cobre, o uno de sus derivados, y el (los) monómero(s) (met)acrílico(s) a polimerizar está entre 0,01 y 3%, por ejemplo entre 0,03 y 1%, o entre 0,05 y 0,5%.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la relación másica entre el carbonato de cobre, o uno de sus derivados, y el sulfato de hierro, o un derivado hidratado del mismo, varía entre 1:4 y 10:1, por ejemplo, entre 1:3 y 4:1.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el procedimiento es tal que no se añade al reactor ningún compuesto del tipo de agente de transferencia de cadena, por ejemplo ningún compuesto de fórmula (I):

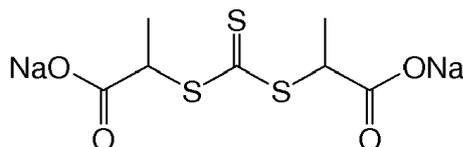


(I)

según la cual:

- X representa Na, K o H, y
- R representa una cadena alquílica que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el procedimiento es tal que, en particular, no se agrega al reactor de tritio carbonato de dipropilo (DPTTC, CAS No. 6332-91-8) o sus sales, por ejemplo su sal disódica (dipropionato de sodio tritio carbonato, CAS No. 86470-33-2, $M_w = 298,31$ g / mol), como se representa en la fórmula (IV) a continuación:



(IV)

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, las condiciones de reacción son tales que el grado

de conversión de los monómeros a polimerizar es mayor al 99%.

5 La cantidad de monómeros residuales (ácido acrílico o ácido metacrílico) puede evaluarse mediante cromatografía líquida de alta presión (CHLP por sus siglas en inglés de *High-Pressure Liquid Chromatography*). En este procedimiento, los componentes constituyentes de la mezcla se separan en una fase estacionaria, y se detectan mediante un detector UV. Después de la calibración del detector, es posible, desde el área del pico correspondiente al compuesto acrílico, obtener la cantidad de ácido (met) acrílico residual.

10 Este procedimiento está particularmente descrito en el manual "*Chimie Organique Expérimentale*" [Química orgánica experimental], por M. Chavanne, A. Julien, G. J. Beaudoin, E. Flamand, segunda edición, Ediciones Modulo, capítulo 18, páginas 271-325.

15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, las condiciones de reacción son tales que la velocidad de conversión de los monómeros a polimerizar es mayor a 99,5%. En este caso, la cantidad de monómeros residuales es inferior a 0,5% o inferior a 5000 ppm.

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, las condiciones de reacción son tales que la velocidad de conversión de los monómeros a polimerizar es mayor a 99,7%. En este caso, la cantidad de monómeros residuales es inferior al 0,3% o inferior a 3000 ppm.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el procedimiento no incluye ninguna etapa de eliminación de subproductos de reacción después de la etapa d) de polimerización.

25

Usos:

30 Otro objeto de la presente invención hace referencia al uso de carbonato de cobre CuCO_3 o uno de sus derivados para preparar un polímero de ácido (met) acrílico en solución, teniendo dicho polímero un peso molecular de menos de 8000 g / mol.

35 La presente invención también se refiere al uso combinado de carbonato de cobre CuCO_3 , o uno de sus derivados, y sulfato de hierro FeSO_4 , uno de sus derivados para preparar un polímero de ácido (met) acrílico en solución, teniendo dicho polímero un peso molecular de menos de 8000 g / mol.

40 Según una realización de estos usos, se incluye el porcentaje en peso (peso / peso) entre el carbonato de cobre, o uno de sus derivados, y el (los) monómero(s) (met) acrílico(s) a polimerizar entre 0,01 y 3%, por ejemplo entre 0,03 y 1%, o entre 0,05 y 0,5%.

De acuerdo con una realización de estos usos, el porcentaje en peso (peso / peso) entre el sulfato de hierro, o uno de sus derivados hidratados, y dicho(s) monómero(s) (met) acrílico(s) está(n) entre 0,01 y 3%, por ejemplo entre 0,03 y 1%, o entre 0,05 y 0,5%.

45 De acuerdo con una realización de estos usos, la relación másica entre el carbonato de cobre, o uno de sus derivados, y el sulfato de hierro, o uno de sus derivados hidratados, varía entre 1:4 y 10:1, por ejemplo, entre 1:3 y 4:1.

50 La presente invención también se refiere al uso de un (met) acrilato de cobre o maleato de cobre para preparar un polímero de ácido (met) acrílico en solución acuosa, teniendo dicho polímero un peso molecular de menos de 8000 g / mol de los monómeros. Dicho polímero también tiene todas las características presentadas anteriormente.

55 **EJEMPLOS:**

60 En cada uno de los siguientes ejemplos, el peso molecular de los polímeros según la invención se determina por cromatografía de exclusión por tamaño (CES) o lo que es lo mismo en inglés "*Gel Permeation Chromatography*" (GPC).

Tal técnica utiliza un aparato de cromatografía de líquidos marca WATERS™ equipado con un detector. Este detector es un detector de concentración refractométrica WATERS™.

65 Este aparato de cromatografía líquida está provisto de una columna de exclusión estérica elegida apropiadamente por los expertos en la técnica con el fin de separar los diferentes pesos moleculares de los polímeros estudiados.

La fase de elución líquida es una fase acuosa ajustada a pH 9,00 con hidróxido de sodio 1N que contiene NaHCO₃, 0,1M de NaNO₃, 0,02M de trietanolamina y 0,03 % de NaN₃.

- 5 De manera detallada, de acuerdo con una primera etapa, la solución de polimerización se diluye al 0,9% en seco en el disolvente de solubilización del CES, que corresponde a la fase líquida de elución del CES al que se añade un 0,04% de dimetilformamida que actúa como marcador de flujo o estándar interno. Luego se filtró a 0,2 micras. Luego se inyectan 100 µL en el aparato de cromatografía (eluyente: una fase acuosa
10 trietanolamina y 0,03% de NaN₃).

El aparato de cromatografía líquida contiene una bomba isocrática (WATERS™ 515) con un caudal de 0,8 ml / min. El aparato de cromatografía también comprende un horno que comprende por sí mismo en serie el siguiente sistema de columnas: una precolumna de tipo GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™
15 de 6 cm de largo y 40 mm de diámetro interno, y una columna lineal de tipo ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 30 cm de largo y 7,8 mm de diámetro interior. El sistema de detección consiste en un detector refractométrico de tipo RI WATERS™ 410. El horno se calienta a una temperatura de 60°C, y el refractómetro se calienta a una temperatura de 45°C.

20 El aparato de cromatografía está calibrado con estándares de poliacrilato en polvo de diferentes pesos moleculares certificados para el proveedor: POLYMER STANDARD SERVICE o AMERICAN POLYMER STANDARDS CORPORATION.

25 El índice de polidispersabilidad IP del polímero es la relación entre el peso molecular medio ponderado Mw y el peso molecular medio numérico Mn.

La cantidad de monómeros residuales se mide de acuerdo con técnicas estándar conocidas por los expertos en la materia, por ejemplo mediante cromatografía líquida de alta presión (CHLP).

30

Ejemplo 1:

35 Este ejemplo pretende ilustrar la preparación de polímeros de ácido (met) acrílico según la invención, mediante el uso de:

- una sal de dipropionato de tritio carbonato (DPTTC) o
- hipofosfito de sodio,
- de heptahidrato de sulfato de hierro, FeSO₄.7H₂O y / o carbonato de cobre en forma de
40 CuCO₃.Cu(OH)₂.

Ensayo 1 - Estado de la técnica:

45

Este ensayo ilustra un procedimiento para la preparación de un polímero por medio de polimerización radical controlada del tipo RAFT.

50 Se cargan 328 g de agua en el reactor de síntesis de vidrio equipado con un calentamiento mecánico con baño de aceite y agitación, 94 g de agente de transferencia de cadena DPTTC 29% (es decir, 27 g de DPTTC 100% o 0,092 moles).

Se calienta a una temperatura de 95°C.

55 En 2 horas se vierten 328 g de ácido 100% acrílico (es decir, 4,558 moles) y en paralelo:

- 4 g persulfato de sodio Na₂S₂O₈ (es decir, 0,017 mol) disueltos en 76 g de agua, y
- 1,15 g de metabisulfato de sodio Na₂S₂O₅ (es decir, 0,006 mol) disueltos en 76 g de agua.

60 La temperatura se mantiene durante 2 h, luego se inyectan 3,2 g de peróxido de hidrógeno 130 V diluidos en 46 g de agua.

Luego se neutraliza mediante agitación con 381 g de hidróxido de sodio al 50% diluidos en 48 g de agua.

65 La mezcla se calienta de nuevo durante 1 hora a 95°C y luego se deja enfriar a temperatura ambiente.

Ensayo 2 - Fuera de la invención:

5 De acuerdo con este ensayo, las condiciones del ensayo 1 se reproducen disminuyendo la cantidad de agente de transferencia de cadena de DPTTC utilizada por un factor de 10.

10 Se cargan 328 g de agua en el reactor de síntesis de vidrio equipado con agitación mecánica y calentamiento de tipo baño de aceite, 19 g de agente de transferencia de cadena DPTTC 14% (es decir, 2,7 g de DPTTC 100% o 0,0092 moles).

Se calienta a una temperatura de 95°C.

Se moldean 328 g de ácido 100% acrílico (es decir, 4,558 moles) en 2 horas y en paralelo:

- 15
- 4 g persulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (es decir, 0,017 mol) disueltos en 76 g de agua, y
 - 1,15 g de metabisulfito de sodio y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (es decir, 0,006 mol) disueltos en 76 g de agua.

20 La temperatura se mantiene durante 2 h, luego se inyectan 3,2 g de peróxido de hidrógeno 130V diluidos en 46 g de agua.

Luego se neutraliza con agitación con 381 g de hidróxido de sodio al 50% diluido en 48 g de agua.

La mezcla se calienta de nuevo durante 1 hora a 95°C y luego se deja enfriar a temperatura ambiente.

25

Ensayo 3 - Técnica anterior:

30 Este ensayo corresponde al ensayo 2 del ejemplo 2 del documento WO 2005/095466 (Coatex).

En el reactor de síntesis equipado con agitación mecánica y calentamiento con baño de aceite se cargan 150 g de agua, 20,31 g de agente de transferencia de cadena DPTTC 14,4% (es decir, 2,92 g de DPTTC 100%), así como 50 g de ácido acrílico 100%.

35 Entonces se añade la fuente de radicales libres, en este caso 0,4 g de V501. Se calienta a una temperatura de 95°C. La temperatura se mantiene durante 2 horas y luego se deja enfriar a temperatura ambiente.

Luego se neutraliza con 55 g de hidróxido de sodio al 50%.

40

Ensayo 4 - Técnica anterior:

45 Esta ensayo ilustra un procedimiento para preparar un polímero exclusivamente con hipofosfito de sodio monohidrato.

Se cargan 193 g de agua en un reactor de síntesis equipado con agitación mecánica y calentamiento de tipo baño de aceite. Se añaden 0,1 g de heptahidrato de sulfato de hierro y 0,015 g de sulfato de cobre pentahidratado.

50

El medio se calienta a 90°C y luego durante 02 horas de manera simultánea y continua, se le agrega:

- 55
- 305 g ácido acrílico y 13 g de agua,
 - 19,6 g de H_2O_2 al 35% y
 - 25,6 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ disueltos en 32 g de agua.

La mezcla se calienta durante 1 hora y 30 minutos a 94°C.

60

Se neutraliza con hidróxido sódico al 50% hasta obtener un pH = 8.

Ensayo 5 - Invención:

65 En un reactor de síntesis equipado con agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se cargan 245 g de agua y 0,28 g de carbonato de cobre en forma de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 5 g de ácido acrílico y 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado.

La mezcla se calienta a 94°C y luego durante 02 horas de manera simultánea y continua, se le agrega:

- 5
- 35,3 g de H₂O₂ al 35% diluido en 9,4 g de agua y
 - 274,9 g de ácido acrílico.

La mezcla se calienta durante 1 hora y 30 minutos a 94°C.

10 Se neutraliza con hidróxido de sodio al 50%.

Ensayo 6 - Invención:

15 En un reactor de síntesis equipado con agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se cargan 245 g de agua y 0,28 g de carbonato de cobre en forma de CuCO₃.Cu(OH)₂, 5 g de ácido acrílico y 0,31 g de sulfato de hierro heptahidratado

20 El medio se calienta a 94°C y luego durante 02 horas de manera simultánea y continua, se le agrega:

- 35,3 g de H₂O₂ 35% diluido en 9,4 g de agua y
- 274,9 g de ácido acrílico.

25 La mezcla se calienta durante 1 hora y 30 minutos a 94°C.
Se neutraliza con hidróxido de sodio al 50%.

Ensayo 7 - Invención:

30

Igual que el ensayo 5 con 0,345 g de sulfato de hierro heptahidratado.

Ensayo 8 - Invención:

35

Igual que el ensayo 5 con 0,2415 g de sulfato de hierro heptahidratado.

40

Ensayo 9 - Invención:

45 Igual que el ensayo 5 con 0,414 g de sulfato de hierro heptahidratado.

Ensayo 10 - Invención:

50 Igual que el ensayo 5 con 0,552 g de sulfato de hierro heptahidratado.

Ensayo 11 - Fuera de la invención:

55

En un reactor de síntesis equipado con agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se cargan 245 g de agua y 0,28 g de carbonato de cobre en forma de CuCO₃.Cu(OH)₂ y 10 g de ácido acrílico.

60 El medio se calienta a 94°C y luego durante 02 horas de manera simultánea y continua, se le agrega:

- 35,3 g de H₂O₂ 35% diluido en 9,4 g de agua y
- 269,9 g de ácido acrílico.

65 La mezcla se calienta durante 1 hora y 30 minutos a 94°C.
Se neutraliza con hidróxido de sodio al 50%.

Ensayo 12 - Invención:

5 En un reactor de síntesis equipado con agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se cargan 245 g de agua y 0,34 g de carbonato de cobre en forma de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 10 g de ácido acrílico y 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado.

10 El medio se calienta a 94°C y luego durante 02 horas de manera simultánea y continua, se le agrega:

- 35,3 g de H_2O_2 35% diluido en 9,4 g de agua y
- 269,9 g de ácido acrílico.

15 La mezcla se calienta durante 1 hora y 30 minutos a 94°C.

Se neutraliza con hidróxido de sodio al 50%.

Ensayo 13 - Invención:

20

Igual que el ensayo 12 con 0,229 g de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

14 - Fuera de la invención:

25

30 En un reactor de síntesis equipado con agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se cargan 245 g de agua y 0,3 g de carbonato de cobre FeCO_3 , 10 g de ácido acrílico y 0,27 g de sulfato de hierro heptahidratado.

El medio se calienta a 94°C y luego durante 02 horas de manera simultánea y continua, se le agrega:

- 35
- 35,3 g de H_2O_2 35% diluido en 9,4 g de agua y
 - 269,9 g de ácido acrílico.

La mezcla se calienta durante 1 hora y 30 minutos a 94°C.

40 Se neutraliza con hidróxido de sodio al 50%.

Los resultados de las mediciones realizadas sobre los polímeros de los ensayos anteriores se resumen a continuación en las tablas 1 a 3.

45

Tabla 1

Ensayo N°		% en masa DPTTC / monómeros	% en masa NaPO_2H_2 / monómeros	Mw (g/mol)	IP	ES (%)	pH	AA Residual (%)
1	AANT	8,23	na	5 065	1,5	36,6	9	0,13
2	HINV	0,82	na	43 400	3,5	36,6	8,5	0,03
3	AANT	5,8	na	4 947	1,55	36,6	9	0,5
4	AANT	na	7,0	4 780	2,3	40,0	8,0	0,02
		na : no aplicable	AANT : técnica anterior	HINV : fuera de la invención				

50

Tabla 2

Ensayo N°		% en masa $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ / monómeros	% en masa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / monómeros	Proporción $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mw (g/mol)	IP
5	INV	0,1	0,1	1,04	5 770	2,5
6	INV	0,1	0,11	0,91	7 030	2,7
7	INV	0,1	0,12	0,83	5 575	2,5
8	INV	0,1	0,09	1,18	7 020	2,7
9	INV	0,1	0,15	0,69	6 075	2,6
10	INV	0,1	0,20	0,52	5 730	2,5
11	HINV	0,1	0	na	11 105	3,1
<i>na</i> : no aplicable INV : invención HINV : fuera de la invención						

5

Tabla 3

Ensayo N°		% en masa $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ / monómeros	% en masa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / monómeros	Proporción $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mw (g/mol)	IP
12	INV	1,12	0,1	1,24	7 165	2,5
13	INV	0,08	0,1	0,83	7 310	2,5
14	HINV	0 + 0,1 % FeCO_3	0,1	na	30 440	5,7
<i>na</i> : non aplicable INV : invención HINV : fuera de la invención						

10

Para todos los ensayos según la invención, se observa que el grado de conversión de los monómeros a polimerizar es mayor que 99,7% y que el nivel de monómeros residuales está muy por debajo de 3000 ppm con relación al polímero seco.

15

Ejemplo 2:

Este ejemplo pretende ilustrar los contenidos de disulfuro de carbono, sulfuro de hidrógeno y iones de fosfato de diferentes muestras usando soluciones de polímeros de la técnica anterior o soluciones de polímeros de acuerdo con la presente invención.

Los análisis de las diferentes muestras se realizaron usando un cromatógrafo de gases Agilent G1530 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent G2577A como detector. La inyección se logra utilizando un cabezal al vacío de Agilent G1888. Se utiliza una columna Agilent HP5 de 30 m × 0,25 mm × 1 μm (fase 5% de fenilo y 95% de metilsiloxano) que permite la elución de los análisis.

El análisis se realiza a partir de 2 gramos en el estado de las muestras. La cuantificación se realiza por medio del procedimiento de las adiciones adicionales.

Los análisis de las diferentes muestras también se realizan utilizando un cromatógrafo iónico Metrohm 761 Compac IC equipado con un detector conductimétrico, un supresor químico y un supresor de CO_2 . Para eluir los aniones incluido HPO_4^{2-} se utiliza una columna de intercambio de aniones Metrohm Asupp5 250 y

dos precolumnas (Metrohm Asupp5 y RP).

El análisis se lleva a cabo a partir de 0,1 g de muestra diluida en 60 g de agua destilada.

5 La cuantificación se realiza usando una calibración externa.

Se realizan tres síntesis:

- 10
- un ácido poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización radical controlada del tipo RAFT, de acuerdo con el ensayo 1 del ejemplo 1 anterior,
 - un ácido poliacrílico preparado por medio de un procedimiento de polimerización de acuerdo con el ensayo 4 del ejemplo 1 anterior,
 - una solución de polímero de ácido poliacrílico preparada mediante un procedimiento de acuerdo con la presente invención, de acuerdo con el ensayo del ejemplo 1 anterior.

15

Las muestras 1, 2 y 3 se obtienen respectivamente. Las tres muestras se conducen hasta un contenido de sólidos del 36% en peso.

20

Los resultados de los análisis de estas muestras se consignan a continuación en la tabla 4.

Tabla 4

Muestras	INVención Técnica ANTERior	Contenido en HPO_4^{2-} (ppm)	Contenido en SO_4^{2-} (ppm)	Contenido en H_2S (ppm)	Contenido en CS_2 (ppm)
1	AANT- RAFT	<i>nd</i>	7 758	200	1 000
2	AANT - hypo	5 032	128	<i>nd</i>	<i>nd</i>
3	INV	< 50	257	<i>nd</i>	<i>nd</i>
<i>nd</i> : no detectable					

25

El análisis de la muestra 1, es decir, un ácido poliacrílico obtenido por medio de un proceso RAFT, indica grandes contenidos de subproductos basados en azufre SO_4^{2-} , H_2S et CS_2 , lo cual constituye es una gran desventaja debido a su toxicidad.

30

El análisis de la muestra 2, es decir, un ácido poliacrílico preparado usando un procedimiento de la técnica anterior con un alto contenido de NaPO_2H_2 , indica un alto contenido de iones HPO_4^{2-} residuos (5032 ppm).

35

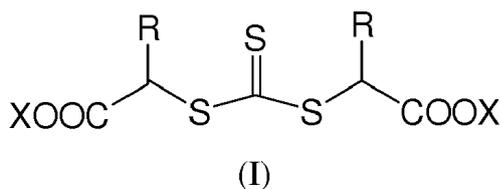
El análisis de la muestra 3, a saber una solución de polímero de ácido poliacrílico preparada mediante un procedimiento de acuerdo con la presente invención, muestra que los contenidos de H_2S y CS_2 son indetectables. El contenido de iones fosfato es significativamente menor que el de la muestra 2.

40

El polímero obtenido por medio del procedimiento de la invención ofrece un buen compromiso en términos de pureza en comparación con los polímeros obtenidos con procedimientos RAFT o con hipofosfito de sodio.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar un polímero de ácido (met) acrílico en solución acuosa, dicho polímero tiene una masa molecular inferior a 8,000 g / mol, determinada por cromatografía de exclusión por tamaño como se indica en la descripción, que comprende las siguientes etapas:
- 10 a) preparar un (met) acrilato de cobre o un maleato de cobre en un reactor de síntesis,
- b) introducir en el reactor una sal de hierro, por ejemplo sulfato de hierro, o uno de sus derivados hidratados,
- 15 c) calentar el reactor a una temperatura de al menos 60°C,
- d) introducir en el reactor, de forma continua y simultánea, los siguientes compuestos:
- d1) el o los monómero(s) (met) acrílico(s) a polimerizar,
- 20 d2) un sistema iniciador de polimerización, por ejemplo, peróxido de hidrógeno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa a) consiste en introducir en un reactor de síntesis:
- 25 a1) agua,
- a2) carbonato de cobre CuCO₃, o uno de sus derivados, y
- 30 a3) ácido (met) acrílico o ácido maleico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el porcentaje en masa (peso / peso) entre el (met) acrilato de cobre o el maleato de cobre y dicho monómero(s) (met) acrílico(s) a polimerizar está entre 0,5% y 5%.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el porcentaje de masa (peso / peso) entre la sal de hierro, por ejemplo sulfato de hierro, o uno de sus derivados hidratados, y dicho(s) monómero(s) (met) acrílico(s) a polimerizar está entre 0,01% y 3%.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
- las etapas a) y b) son simultáneas,
 - se utiliza carbonato de cobre CuCO₃, o uno de sus derivados, para preparar el (met) acrilato de cobre o el maleato de cobre,
 - la sal de hierro es un sulfato de hierro o uno de sus derivados hidratados.
- 45
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la relación másica entre el carbonato de cobre, o uno de sus derivados, y el sulfato de hierro, o uno de sus derivados hidratados, oscila entre 1:4 y 10:1.
- 50
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que no se añade al reactor ningún compuesto de tipo de agente de transferencia de cadena, por ejemplo, ningún compuesto de fórmula (I):
- 55



según la cual:

- 60 - X representa Na, K o H, y
- R representa una cadena alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento no comprende ninguna etapa de eliminación de los subproductos de reacción después de la etapa de polimerización d).
- 5
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las condiciones de reacción son tales que la velocidad de conversión de los monómeros a polimerizar es mayor al 99%.
- 10
10. Uso de carbonato de cobre CuCO_3 , o uno de sus derivados, y de una sal de hierro para preparar un polímero de ácido (met) acrílico en solución, teniendo dicho polímero una masa molecular de menos de 8,000 g / mol, determinada por cromatografía de exclusión por tamaño tal y como se indica en la descripción.