

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 085**

51 Int. Cl.:

C08J 9/02 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08F 22/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2009** **PCT/US2009/043128**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2009** **WO09151837**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2009** **E 09763128 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 2283066**

54 Título: **Polímeros de ácido policarboxílico**

30 Prioridad:

16.05.2008 US 127941 P

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

22.10.2019

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF NEW HAMPSHIRE (100.0%)
Office for Research Partnerships and
Commercialization, Gregg Hall, 35 Colovos Road
Durham, New Hampshire 03824, US**

72 Inventor/es:

**DURANT, YVON;
CAO, MING y
CHIRAT, MATHIEU**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 728 085 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

Polímeros de ácido policarboxílico

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional U.S. No. 61/127,941 presentada el 16 de mayo de 2008.

Campo de la invención

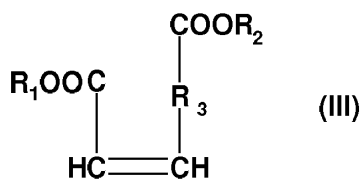
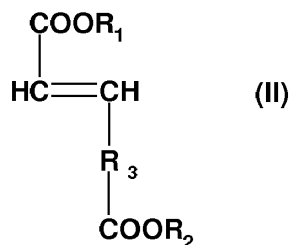
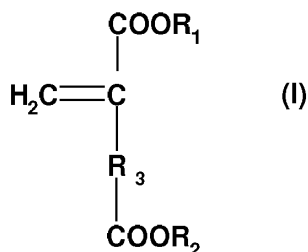
La presente invención se refiere a la preparación de polímeros de monómeros de tipo vinilo que pueden contener grupos de ácido carboxílico pendientes y opcionalmente funcionalidad de tipo éster. Tales polímeros pueden prepararse bajo condiciones seleccionadas, de tal manera que los parámetros de, por ejemplo, conversión de monómero, funcionalidad ácida, peso molecular, tacticidad y/o composición de copolímero pueden ajustarse a niveles seleccionados para una aplicación seleccionada.

Antecedentes

La polimerización de monómeros de tipo vinilo que contienen funcionalidad de ácido carboxílico pendiente siempre ha presentado algunos desafíos únicos. Por ejemplo, la Patente U.S. Nº 5.223.592 informa que el aspecto crítico es proporcionar una neutralización completa de un monómero de tipo ácido itacónico antes de llevar a cabo la reacción de polimerización, en el que se identifica que la neutralización completa tiene dos moles de neutralizador de base por cada mol de ácido itacónico. La Patente U.S. Nº 5.336.744 informa que se forman polímeros de ácido itacónico a alta conversión mediante un procedimiento de polimerización acuosa de solución de monómero parcialmente neutralizada, agua, ión metálico polivalente e iniciador. El documento EP 0 506 246 A1 describe la preparación de polímeros de ácido itacónico mediante soluciones de monómeros de polimerización en las que los grupos ácidos de los monómeros y/o polímeros se neutralizan al menos parcialmente antes o durante la polimerización. El documento U.S. 5.431.846 describe copolímeros de bloque que comprenden de 20 a 95 % en moles de unidades monoméricas derivadas de ácido itacónico y de 5 a 80 % en moles de unidades monoméricas derivadas de alcohol vinílico o un viniléster inferior.

Sumario

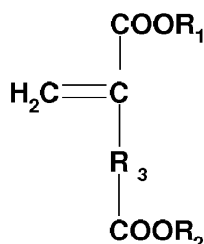
En un primer ejemplo de la presente divulgación, se proporciona un procedimiento de polimerización de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende suministrar un monómero que tiene una o más de las siguientes estructuras:



en las que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (por ejemplo, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ en el que n tiene un valor de 1-18), o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos. Además, R_3 puede seleccionarse de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en los que al menos 50

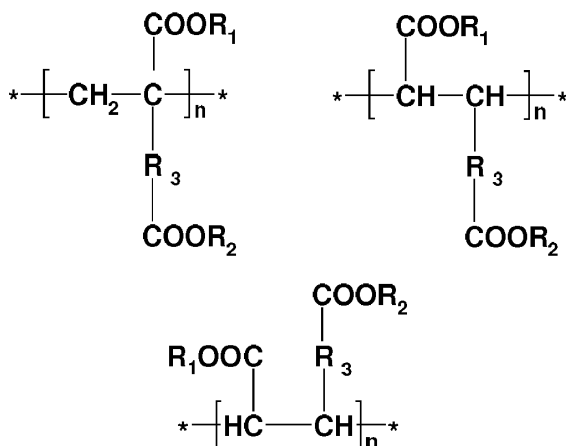
% en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico. Esto puede ser entonces seguido por la combinación de al menos uno de los monómeros (I), (II) y/o (III) con un disolvente (que puede incluir agua) para proporcionar un contenido de sólidos de 50 % en peso a 90 % en peso y neutralizando parcialmente la funcionalidad de ácido carboxílico a un nivel de 45 % en moles a 55 % en moles por cada mol de funcionalidad de ácido carboxílico presente en el que dicha neutralización parcial tiene lugar durante un período de tiempo entre 0,1 a 6,0 horas y a una temperatura de 50,0 °C a 150 °C. Esto puede ser entonces por polimerización de uno de los monómeros (I), (II) y/o (III) en el que el porcentaje de conversión de uno de los monómeros a polímero es igual o superior al 50,0 %.

Se puede llevar a cabo un procedimiento de polimerización que comprende suministrar un monómero que tiene la siguiente estructura:



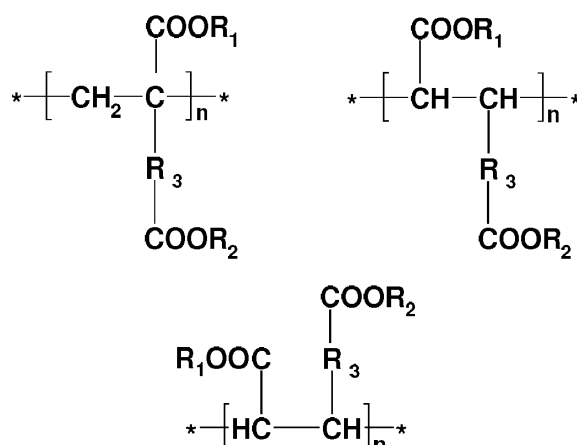
en la que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (por ejemplo, (C_nH_{2n+1}) en el que n tiene un valor de 1-18), o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos. Además, R_3 puede seleccionarse de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en lo que al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico. El monómero se puede combinar con un disolvente seguido de neutralización parcial de la funcionalidad del ácido carboxílico a un nivel de 25,0 % en moles a 85,0 % en moles por cada mol de funcionalidad de ácido carboxílico presente. La neutralización parcial puede configurarse para que tenga lugar durante un período de tiempo que no exceda de 6,0 horas y a una temperatura de 50,0 °C a 150 °C. La polimerización del monómero se lleva a cabo en circunstancias en las que el porcentaje de conversión de uno de los monómeros en polímero es igual o superior al 50,0 %.

En un segundo ejemplo de la presente divulgación, se proporciona un polímero que comprende una o más de las siguientes estructuras:



en las que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (por ejemplo, (C_nH_{2n+1}) en el que n tiene un valor de 1-18), o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos. Además, R_3 puede seleccionarse de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en los que al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico. Una cualquiera de las estructuras de polímero es tal que el valor de n para la unidad de repetición indicada proporciona un peso molecular promedio en peso de o más de 20.000.

Se describe un material polimérico de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende una o más de las siguientes unidades de repetición:



en las que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos y R_3 pueden seleccionarse de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico, o combinaciones de los mismos, en los que al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico. El material polimérico indica tríadas de ^{13}C RMN que tienen una sindiotacticidad mayor que 58,0 %.

Breve descripción de los dibujos

- Las características mencionadas anteriormente y otras características de la presente divulgación, y la manera de alcanzarlas, se harán más evidentes y se entenderán mejor haciendo referencia a la siguiente descripción de las realizaciones descritas en el presente documento junto con los dibujos acompañantes, en los que:

La FIG. 1 muestra los espectros de ^1H RMN a 400 MHz de poli(ácido itacónico) en D_2O correspondientes a la Síntesis A;

La FIG. 2 muestra los espectros de ^1H RMN a 400 MHz del monómero de ácido itacónico en D_2O ;

La FIG. 3 muestra los espectros de ^{13}C RMN a 400 MHz de poli(ácido itacónico) en D_2O correspondientes a la Síntesis A; y

La FIG. 4 muestra los espectros de ^{13}C RMN a 400 MHz del ácido itacónico.

La FIG. 5 muestra los espectros de ^1H RMN a 400 MHz de poli(ácido itacónico) en D_2O correspondientes al Ejemplo I.

La FIG. 6a muestra los espectros de ^{13}C RMN a 400 MHz de poli(ácido itacónico) en el desplazamiento químico/ppm de 187 a 175 correspondientes al Ejemplo I.

La FIG. 6b muestra los espectros de ^{13}C RMN a 400 MHz de poli(ácido itacónico) en el desplazamiento químico/ppm de 56 a 38 correspondientes al Ejemplo I.

La FIG. 7 muestra los espectros ^1H NMR de poli(ácido itacónico, sal sódica) en D_2O del Ejemplo XVIII.

La FIG. 8 muestra los espectros de ^{13}C RMN de poli(ácido itacónico) en D_2O a pH = 1 del Ejemplo XVIII.

La FIG. 8 shows the ^{13}C NMR spectra of poli(itaconic acid) in D_2O at pH=1 from Example XVIII.

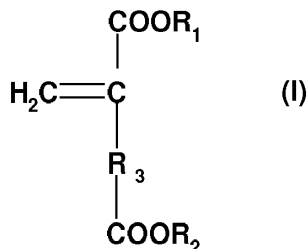
Descripción detallada

A lo largo de la descripción, los números de referencia y letras similares indican la estructura correspondiente en todo momento en las distintas vistas. Además, cualquier característica particular de una realización de ejemplo particular puede aplicarse igualmente a cualquier otra realización de ejemplo de la presente memoria, según sea adecuado. En otras palabras, las características entre las diversas realizaciones de ejemplo descritas en el presente documento son intercambiables, según convenga, y no exclusivas.

Puede apreciarse que la presente divulgación no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y la disposición de los componentes establecidos en la siguiente descripción o ilustrados en los dibujos. Las realizaciones en este documento pueden ser capaces de otras realizaciones y ser practicadas o de ser llevadas a cabo de diversas maneras. Además, se puede apreciar que la fraseología y la terminología utilizadas en este documento son para fines de descripción y no deben considerarse limitativas. El uso de "incluir", "comprender" o

"tener" y sus variaciones en el presente documento pretende abarcar los ítems listados a continuación y sus equivalentes, así como los ítems adicionales.

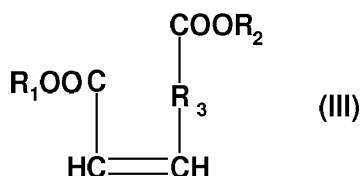
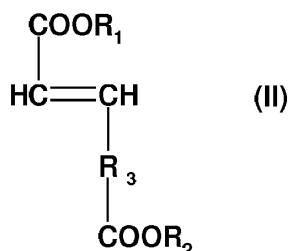
Los monómeros adecuados para la polimerización en el presente documento primero incluyen monómeros de tipo vinilo que tienen la siguiente estructura general:



en la que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (por ejemplo, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ en el que n tiene un valor de 1-18), o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos. Además, R_3 puede seleccionarse de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en los que al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico. Además, en una realización particularmente preferida, R_1 y R_2 son ambos átomos de hidrógeno, que por lo tanto proporcionan el monómero generalmente conocido como ácido itacónico.

Puede entenderse que un grupo alquilo incluye combinaciones de carbono e hidrógeno, que incluyen enlaces carbono-carbono insaturados, que no son propensos a la polimerización, tales como la polimerización por radicales. Adicionalmente, el número de átomos de carbono en el grupo alquilo aludido anteriormente puede estar en el intervalo de 1-18, incluyendo todos los valores en el mismo en incrementos de 1 carbono. Además, la referencia a la funcionalidad heteroaromática puede entenderse como una referencia a un anillo aromático que contiene un heteroátomo (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo) y la referencia a un grupo heterocíclico puede entenderse como una referencia a una estructura de anillo de carbono no aromático que también contiene uno o más heteroátomos.

Otros monómeros adecuados para la presente invención también pueden incluir las siguientes estructuras generales relacionadas:



en las que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (por ejemplo, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ en el que n tiene un valor de 1-18), o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos. Además, R_3 puede seleccionarse de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en los que al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico. Además, como se divulga anteriormente, al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son átomos de hidrógeno, y en una realización particular preferida, R_1 y R_2 son ambos átomos de hidrógeno.

Cualquiera de los monómeros anteriores puede estar presente en el polímero final producido en este documento como resina homopolimérica pura. Sin embargo, los comonómeros también pueden emplearse junto con los compuestos monoméricos anteriores, que luego pueden proporcionar una estructura de copolímero aleatorio. Con respecto al uso de los siguientes comonómeros, debe apreciarse que los monómeros de vinilo indicados anteriormente que contienen la funcionalidad R_1 , R_2 y R_3 indicada pueden estar presentes preferencialmente a un nivel igual o superior a 50 % en peso. En consecuencia, los comonómeros que luego pueden utilizarse incluyen

cualquier monómero de tipo vinilo que sería adecuado para la copolimerización, incluidos, pero no limitados a, monómeros de acrilato (tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, polietilenoxidiacrilato), acetato de vinilo, haluros de vinilo, estireno, acrilamidas, monómeros de olefinas (por ejemplo, etileno o propileno) y acrilonitrilo. Además, los comonómeros pueden incluir monómeros de anhídrido de tipo vinilo, tales como anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, así como otros monómeros funcionalizados con ácido, tales como ácido citracónico o ácido mesacónico (sin embargo, como se indica en este documento, los niveles de estos últimos monómeros pueden requerir control seleccionado de la concentración en el medio de polimerización). Los comonómeros también pueden extenderse a monómeros de tipo soluble en agua, tales como mezclas de alcohol vinílico o acetato de vinilo-alcohol vinílico.

Adicionalmente, se puede utilizar monómeros de vinilo de tipo multifuncional en el caso de que se desee alcanzar algún nivel de entrecruzamiento. Por ejemplo, se puede emplear preferiblemente un monómero de vinilo multifuncional, que puede entenderse como un monómero que proporciona dos o más grupos de tipo vinilo adecuados para la polimerización por adición de tipo cadena. Un ejemplo de tal monómero difuncional incluye polietilenglicoldiacrilato (PEGDA) que puede tener la siguiente estructura: $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$, en el que n puede asumir un valor de 1-500.

Neutralización

Se ha encontrado que para proporcionar una polimerización relativamente más eficiente y en particular, una conversión relativamente alta (por ejemplo, la conversión de al menos o más del 75 % en peso del monómero), los monómeros identificados en este documento (I, II o III señalados anteriormente) pueden ser preferiblemente los primeros neutralizados bajo condiciones seleccionadas con el fin de optimizar la polimerización resultante, que luego puede mejorar los valores de conversión y/o peso molecular. Los pesos moleculares que se mejoran pueden incluir el peso molecular promedio en número (Mn) y/o el peso molecular promedio en peso (Mw).

La neutralización se puede lograr mediante el tratamiento de los monómeros ácidos con cualquier base, tal como las bases inorgánicas monovalentes, por ejemplo, $\text{M}^+[\text{OH}]_x$, en las que M representa una fracción catiónica seleccionada de sodio, potasio, litio y x toma el valor para proporcionar una sal neutralizada. Además, se contempla en el presente documento que se pueden emplear hidróxidos no metálicos, tales como hidróxido de amonio, así como compuestos de base orgánica, que incluyen aminas primarias (por ejemplo, una alquilamina, tales como monometilaminas, dimetilaminas, trimetilaminas, monoetilamina, dietilamina, trietilamina) y/o compuestos orgánicos que contienen la funcionalidad del grupo hidroxilo (OH) (por ejemplo, etilenglicol).

La cantidad de neutralización se puede ajustar para proporcionar una neutralización inferior a la completa de los grupos ácidos presentes en los monómeros de vinilo anotados en este documento (nuevamente, I, II o III señalados anteriormente). Por ejemplo, en el caso del monómero representativo del ácido itacónico, se puede entender que la neutralización completa requerirá dos moles de neutralizador por cada mol de ácido itacónico. Es decir, dos moles de hidróxido de sodio proporcionarían una neutralización completa de un mol de ácido itacónico, y cualquier cantidad de hidróxido de sodio de menos de dos moles proporcionaría el resultado deseado de neutralización parcial. Los expertos en la técnica reconocerían que cuando se emplea una base divalente para neutralizar el ácido itacónico, la cantidad de base divalente seleccionada para neutralizar completamente el ácido itacónico sería de 1,0 moles de base divalente por cada mol de ácido itacónico y para neutralizar parcialmente, se puede aplicar menos de un mol de base divalente para neutralizar parcialmente el monómero de ácido itacónico.

Se ha encontrado que el nivel de neutralización en el presente documento se puede mantener preferencialmente en aproximadamente 25,0 % en moles a 85,0 % en moles, incluyendo todos los valores en el mismo, en incrementos de 1,0 % en moles. Por ejemplo, para un 1,0 moles de ácido itacónico, se puede preferiblemente neutralizar 0,25 moles de los grupos ácidos presentes a 0,85 moles de los grupos ácidos presentes. Más preferiblemente, el nivel de neutralización puede mantenerse a un nivel de 40,0 % en moles a 60,0 % en moles, y en una realización más preferida, el nivel de neutralización del monómero ácido seleccionado puede estar en el intervalo de 45,0 % en moles a 55,0 moles. %.

La temperatura a la cual se puede lograr la neutralización parcial también se puede ajustar de tal manera que la neutralización se logre a temperaturas de 50,0 °C a 150 °C, incluyendo todos los valores en la misma, en incrementos de 1,0 °C. Por ejemplo, es preferible que la temperatura de neutralización se ajuste para que sea de 50 °C a 110 °C, y en una configuración más preferida, la temperatura de neutralización se ajusta para estar en el intervalo de 65 °C a 100 °C.

El tiempo para la neutralización también ha emergido como otra variable para regular y también se puede seleccionar en este documento para que ocurra durante un período de tiempo seleccionado y relativamente limitado antes de cualquier polimerización subsiguiente. Por ejemplo, se puede neutralizar parcialmente de acuerdo con los requisitos anotados anteriormente y permitir que tal neutralización parcial permanezca a las temperaturas de neutralización especificadas previamente durante un período de tiempo de hasta 6,0 horas inclusive, incluidos todos los períodos de tiempo entre 0,1 horas y 6,0 horas. en incrementos de 0.1 horas. Más preferiblemente, el período de tiempo de neutralización a la temperatura especificada previamente puede seleccionarse de tal manera que no exceda un período de tiempo de 2,0 horas. Finalmente, el período de tiempo de neutralización a la temperatura

especificada previamente puede seleccionarse preferiblemente de manera que no exceda un período de tiempo de 1,0 horas.

Además, se puede apreciar que se puede lograr una neutralización, por ejemplo, operando durante no más de un período de tiempo acumulado de 6,0 horas a una temperatura de 50 °C a 150 °C, enfriando fuera de tal temperatura y período de tiempo, para de lo contrario, limitar la isomerización de los monómeros reactivos, como se explica más detalladamente a continuación. Por ejemplo, se puede neutralizar parcialmente como se indicó anteriormente durante un período de 0,5 horas a una temperatura de 50 °C a 150 °C, luego enfriar a aproximadamente 25 °C. Esto puede ser seguido por calentamiento y neutralización durante otras 0,5 horas a una temperatura de 50 °C a 150 °C. Esto proporcionaría entonces un tiempo y una temperatura preferidos de neutralización, antes de la polimerización, de 1,0 horas a una temperatura de 50 °C a 150 °C.

Con respecto a la divulgación anterior con respecto al control de la neutralización de los monómeros vinílicos ácidos, y en particular, el monómero representativo del ácido itacónico, se observa que el uso de neutralización parcial, a las temperaturas de neutralización indicadas y/o a los tiempos de neutralización indicados, puede proporcionar la capacidad de minimizar la isomerización del monómero de ácido vinílico (por ejemplo, ácido itacónico) a estructuras de terminación de cadena (es decir, compuestos que impiden la conversión del ácido itacónico en poli(ácido itacónico)). Por ejemplo, el nivel de terminador de cadena, que puede formarse a partir de los monómeros vinílicos ácidos ahora puede ser controlado para que estén presentes en o por debajo del nivel de 20,0 por ciento en moles, por cada mol de monómero vinílico ácido que esté inicialmente presente. Más preferiblemente, el nivel de terminador de cadena procedente del monómero de vinilo ácido puede ser controlado, a través de los procedimientos de neutralización anotados en este documento, para estar presente a niveles de o por debajo de 10,0 por ciento en moles por cada mol de monómero de vinilo ácido, y en la realización más preferida, tal nivel de terminador de cadena se controla para estar presente en o por debajo de 5,0 por ciento en moles. Por ejemplo, el nivel de terminador de cadena puede ajustarse preferencialmente para que esté en el intervalo de 0,1 por ciento en moles a 5,0 por ciento en moles.

Un ejemplo representativo de la formación del terminador de cadena a partir de un monómero de vinilo ácido apunta nuevamente al uso representativo de ácido itacónico. Más específicamente, se contempla que el ácido itacónico se puede reorganizar para proporcionar ácido citracónico o ácido mesacónico, de acuerdo con la siguiente ecuación general, cuyo ácido citracónico o mesacónico, como un monómero de vinilo trisustituido, se cree que retrasa la conversión de polimerización y/o el peso molecular.



Polimerización

Después de la neutralización, de acuerdo con el uso de la neutralización parcial observada en el presente documento en las ventanas indicadas de, por ejemplo, tiempo y temperatura, se puede iniciar la polimerización. Inicialmente, los monómeros de vinilo indicados en este documento que contienen funcionalidad ácida (véase nuevamente I, II o III señalados anteriormente) pueden combinarse en un disolvente para proporcionar un contenido de sólidos de 50 % en peso a 90 % en peso, incluyendo todos los valores en el mismo en incrementos de 1,0 % en peso. El contenido de sólidos puede estar más preferiblemente en el intervalo de 60 % en peso a 80 % en peso o 65 % en peso a 75 % en peso. El contenido de sólidos puede entenderse como el % en peso de monómero en el disolvente que se emplea.

Luego se puede emplear la iniciación de radicales, utilizando iniciadores de radicales libres tales como peróxidos y compuestos azo, tales como azobisisobutironitrilo (AIBN). También se pueden utilizar preferiblemente iniciadores de radicales solubles en agua en los que los iniciadores se preparan en solución disolviendo el iniciador seleccionado en agua desionizada o una combinación de disolventes polares miscibles con agua. Los iniciadores solubles en agua pueden incluir sales de persulfato, tales como persulfato de amonio, persulfato de sodio y persulfato de potasio, incluyendo mezclas de los mismos. También son útiles como iniciador soluble en agua el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), el hidroperóxido de tert-butilo y los iniciadores azo solubles en agua.

Los iniciadores pueden estar presentes en la concentración de 0,05 % en peso a 15,0 % en peso de monómero presente, y todos los valores en el mismo, a 0,05 % en peso de incrementos. Más preferiblemente, los iniciadores pueden estar presentes a un nivel de 0,10 % en peso a 6,0 peso % de monómero presente, o a un nivel de 0,20 % en peso a 4,0 % en peso del monómero presente. Además, los iniciadores pueden seleccionarse de tal manera que tengan una temperatura efectiva para una semivida de 10,0 horas $(T_{10})_{1/2}$, o el tiempo para disminuir a la mitad de su concentración inicial, menor o igual a 100 °C. En otras palabras, preferencialmente, los iniciadores se seleccionan de tal manera que menos de la mitad del iniciador permanezca presente después de 10 horas, a temperaturas superiores a 100 °C. De esta manera, se puede asegurar que se generan suficientes radicales libres durante la polimerización.

El iniciador puede introducirse secuencialmente en la solución de polimerización (monómero y disolvente) introduciendo la cantidad de iniciador divulgada en el presente documento durante el primer 75 % del tiempo asignado para la polimerización. Por ejemplo, para un período de polimerización de 3 horas, se puede introducir el iniciador de tal manera que el primer 50 % de todo el iniciador que se agregue se introduzca al comienzo del período de polimerización, y el 50 % restante se agregue durante las 2,25 horas. Adicionalmente, se puede elegir agregar toda la cantidad deseada de iniciador al comienzo del período de polimerización seleccionado. Sin embargo, puede preferirse utilizar la adición secuencial, ya que esto puede soportar procedimientos de polimerización continua.

La solución de monómero y solvente, subsecuente a los procedimientos de neutralización anotados en este documento, puede luego calentarse a una temperatura de 50 °C a 150 °C, incluyendo todos los valores en los mismos en incrementos de 1,0 °C. Más preferiblemente, la temperatura de polimerización se puede ajustar a 70 °C a 115 °C u 80 °C a 110 °C. Además, el tiempo para la polimerización de los monómeros puede ser de 0,1 horas a 48 horas, incluidos todos los valores en los mismos, en incrementos de 0,1 horas. Más preferiblemente, el tiempo para la polimerización se puede establecer en un período de tiempo de 0,2 horas a 12,0 horas o de 0,3 horas a 3,0 horas.

MW de Polímero y tacticidad

Se ha encontrado que los polímeros producidos en este documento tienen pesos moleculares promedio en peso (Mw) en o por encima de 20.000 g/mol, y pesos moleculares promedio en número (Mn) en o por encima de 5.000 g/mol. Más específicamente, los valores de Mw obtenidos en este documento pueden estar en el intervalo de 20.000 a 1.000.000 g/mol incluyendo todos los valores en los mismos en incrementos de 1000. Por ejemplo, los valores de Mw que se pueden obtener en este documento pueden estar en el intervalo de 20.000 a 350.000 g/mol. De manera similar, los valores de Mn pueden estar en el intervalo de 5.000 a 25.000 g/mol, incluidos todos los valores en los mismos en incrementos de 1000.

También se contempla en el presente documento que, por ejemplo, se pueden combinar y hacer reaccionar los monómeros bajo las condiciones de neutralización indicadas en este documento (por ejemplo, neutralizar parcialmente la funcionalidad ácida a un nivel de 25,0 % en moles a 85,0 % en moles) por cada mol de funcionalidad presente en el ácido carboxílico, en el que dicha neutralización parcial tiene lugar durante un período de tiempo que no excede de 6,0 horas a una temperatura de 50 °C a 150 °C), de tal manera que se obtienen los valores de MW anteriores. Luego, se puede introducir opcionalmente el entrecruzamiento, que se puede lograr mediante la introducción de un monómero que proporciona entrecruzamiento (por ejemplo, un monómero que contiene 3 o más grupos vinilo). De tal manera, los polímeros producidos en este documento pueden formar parte de una red entrecruzada mientras mantienen sus características de funcionalidad indicadas para los sustituyentes **R₁**, **R₂** y **R₃**, señalados en este documento.

Los polímeros preparados en el presente documento también pueden tener un nivel deseado de tacticidad con respecto al análisis de la estructura de la tríada mediante técnicas de RMN. Por ejemplo, los polímeros de este documento pueden formarse específicamente con la presencia de tríadas sindiotácticas, a un nivel superior al 58,0 %. Por ejemplo, el nivel de tríadas sindiotácticas determinado por técnicas de RMN, tal como ¹³C RMN, puede formarse a un nivel mayor que 58,0 % a 75,0 %, incluyendo todos los valores en las mismas, en incrementos de 1,0 %.

Ejemplos

Análisis de C-13 RMN: las ¹³C RMN se obtuvieron con un Varian (500 MHz ¹H) con un ángulo de pulso de 45°, un retraso de 12 s entre la magnetización de pulsos/re y 3000 acumulaciones. Los experimentos se realizaron a T = 25 °C en tubos de RMN de 5 mm de diámetro. Las muestras de RMN tenían una concentración de aproximadamente 0,25 g/g en D₂O. Se añadió una gota de 1,4-dioxano a cada muestra como referencia (pico a 67,4 ppm). El pH se ajustó con una solución de ácido clorhídrico a 12N. Todas las muestras tenían un pH entre 0,2 y 1,5. La tacticidad se determinó a partir de los desplazamientos químicos de las tríadas del beta carbonilo con las siguientes asignaciones:

Tríada rr de 178,7 ppm (s-sindiotáctica)

Traida mr de 178,2 ppm (h-atáctica o heterotáctica)

Traida mm de 177,6 ppm (i-isotáctica)

La sindiotacticidad se calcula como la relación del área de la tríada rr sobre el área de todas las tríadas (rr+mr+mm).

La "síntesis A" se realizó utilizando el monómero representativo ácido itacónico; 2,2'-azodiisobitronitrilo (AIBN), peróxido de hidrógeno; hidroperóxido de butilo terciario (tBHP); sulfato de amonio férrico; tolueno; Span 80; y ácido clorhídrico, sin purificación adicional. 50 g (0,385 mol) de ácido itacónico se neutralizaron a la mitad con 5 g (0,385 mol) de hidróxido de sodio, y se disolvieron en 25 ml de agua desionizada en un matraz, y se agregaron 8 mg de sulfato de amonio férrico. La mezcla se calentó hasta 80 °C y 25 ml de tBHP (70 % en peso en agua); se alimentaron 50 ml de H₂O₂ (35 % en peso en agua) mediante una bomba de jeringa durante 2 horas, y el calor se mantuvo durante 4 horas adicionales. El producto se secó a 25 °C bajo vacío durante 10 horas.

Se utilizó una RMN Varian a 400 MHz para investigar la estructura de los polímeros resultantes. La **Fig. 1** muestra los espectros de ¹H RMN para la Síntesis A, en los que los dos picos de protones vinílicos en el monómero de ácido itacónico, como se muestra en la **FIG. 2**, desapareció completamente, y los espectros de IR para la Síntesis A lo soportan, y dos picos distintos con un área similar de alrededor de 2,7 ppm y 2,0 ppm describen el CH₂ en el grupo lateral y el esqueleto por separado, lo que indica la estructura del poli(ácido itacónico). La muestra de la Síntesis A analizada por ¹H RMN no se precipitó en acetona, y el rendimiento de polimerización calculado fue del 100 %. Sin embargo, se observaron algunos picos agudos adicionales en la ¹H RMN, lo que indica una reacción extensa y compleja de la gran cantidad del iniciador rédox.

Las cinco frecuencias de resonancia de los espectros de ¹³C RMN de la Síntesis A y el monómero de ácido itacónico, como se muestra en las **Figs. 3 y 4**, se comparan en la **Tabla 1**.

Tabla 1

Carbono	C1	C2	C3	C4	C5
Desplazamientos químicos para ácido itacónico (ppm)	128,0	130,5	36,8	176,2	171,1
Desplazamientos químicos para Poli(ácido itacónico) (ppm)	47,8	49,2	42,8	178,9	180,6

Después de la polimerización, los desplazamientos químicos de los carbonos en los grupos laterales no cambian mucho. Sin embargo, los carbonos C1 y C2 del doble enlace en el monómero están ausentes y su resonancia se desplaza a 45,8 y 47,2 ppm, lo que es un signo de la formación de un esqueleto de polímero.

Con respecto a las diversas polimerizaciones indicadas anteriormente, se contempla en el presente documento que las polimerizaciones pueden ser adecuadas para un procedimiento de polimerización continuo (es decir, un procedimiento de polimerización que se ejecuta de manera continua y proporciona continuamente material polimérico). Más específicamente, se puede utilizar un reactor de polimerización que se puede describir como que contiene opcionalmente un eje simple o doble con elementos helicoidales que luego pueden mezclar y desplazar los reactivos polimerizantes (véase nuevamente, los monómeros indicados anteriormente) a lo largo de un tubo principal. Los elementos pueden diseñarse para evitar que los materiales de reacción se estancuen en cualquier punto dado dentro del reactor tubular, a la vez que se desplazan o transportan los materiales con el fin de optimizar la transferencia de calor, el transporte de masa y el mezclado. El tiempo de residencia de los reactivos en el tubo puede variar, y el diámetro del tubo puede estar en el intervalo de 0,254 cms a 6,096 metros, con una longitud de 0,6096 metros a 304,8 metros.

Con respecto a tal procedimiento continuo, todas las características mencionadas anteriormente con respecto al control del nivel de neutralización (25,0 % en moles a 85,0 % en moles), el tiempo para la neutralización (no debe exceder las 6,0 horas a una temperatura de 50,0 °C a 150 °C), el porcentaje de conversión (50 % a 99,9 %), el peso molecular promedio en peso (en o por encima de 20.000 g/mol), la sindiotacticidad superior al 58 % puede aplicarse nuevamente al procedimiento de polimerización continua.

Ejemplo I

Se agregaron 100 gramos de ácido itacónico y 50 gramos de agua desionizada a un vaso de precipitados de plástico de 250 ml y se agregaron 30,8 gramos de hidróxido de sodio lentamente con agitación manual mientras el vaso de precipitados se mantuvo frío con un baño de agua con hielo. Luego se agregó la solución a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 mililitros equipado con un agitador mecánico, una línea de alimentación de nitrógeno, un condensador enfriado por agua y un termómetro. Después de calentar el contenido del matraz a 100 grados centígrados, se añadió 1 ml de solución acuosa de hidroperóxido de tert-butilo al 70 %. La reacción se mantuvo durante dos horas y media, luego se enfrió.

La solución resultante mostró una conversión del 97,7 por ciento del ácido itacónico en un polímero por RMN. La **Fig. 5** muestra la ¹H RMN de este mismo en D₂O usado para la cuantificación del rendimiento de polimerización. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio fue de 10.180 g/mol, y el peso

molecular promedio en número (Mn) fue de 3.920 g/mol, en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico. Las **Figuras 6a y 6b** muestran la ^{13}C RMN de esta muestra con la misma asignación de picos que se usa en la **Tabla 1**, lo que proporciona evidencia de la síntesis de ácido poliitacónico.

Ejemplo II

- 5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se agregaron 0,5 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % después de que la mezcla de reacción alcanzó 100 grados centígrados. La reacción se mantuvo durante 160 minutos y luego se enfrió. La solución resultante mostró una conversión del 72 por ciento del ácido itacónico en un polímero mediante RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 20.150 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 7.930 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo III

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se agregaron 2 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % después de alcanzar 100 grados centígrados. La reacción se mantuvo durante 155 minutos y luego se enfrió. La solución resultante mostró una conversión del 90,3 por ciento del ácido itacónico en un polímero mediante RMN. 15 Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 7.690, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 3.390 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo comparativo IV

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se agregaron rápidamente 30,8 gramos de hidróxido de sodio sin enfriamiento y se agregaron 0,5 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % como iniciador después de 20 alcanzar 100 grados centígrados. La reacción se mantuvo durante 80 minutos y luego se enfrió. La solución de polímero resultante mostró una conversión del 67,4 por ciento del ácido itacónico en un polímero mediante RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular medio (Mw) fue de 11.820 y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 5.410 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo V

- 25 Se agregaron a un matraz 100 gramos de ácido itacónico y 50 gramos de agua desionizada y luego se pusieron a agitación y se agregaron lentamente 30,8 gramos de hidróxido de sodio con enfriamiento con agua con hielo. La solución se añadió a un calorímetro de reacción (Chemisens CPA 200) equipado con un agitador mecánico y un termómetro. El nitrógeno se purgó antes de la reacción. Se añadieron 0,5 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % como iniciador después de calentar el contenido hasta 90 grados centígrados. La reacción se mantuvo durante 30 130 minutos y luego se enfrió y se empacó.

Ejemplo VI

Se repitió el procedimiento del **Ejemplo I**, excepto que se agregaron 70 gramos de agua desionizada y se agregaron 0,5 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % después de alcanzar 100 grados centígrados. La reacción se mantuvo durante 2 horas y media y luego se enfrió.

Ejemplo VII

- Se repitió el procedimiento del **Ejemplo I**, excepto que se agregaron 100 gramos de agua desionizada y se agregaron 0,5 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % después de alcanzar 100 grados centígrados. La reacción se mantuvo durante 85 minutos y luego se enfrió. La solución de polímero resultante mostró una conversión del 30,8 por ciento del ácido itacónico en un polímero mediante RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 15.110 y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 6.840 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo VIII

- Se agregaron 100 gramos de ácido itacónico y 50 gramos de agua desionizada a un vaso de precipitados de 250 ml y se agregaron lentamente 30,8 gramos de hidróxido de sodio, mientras que el vaso de precipitados se mantuvo frío 45 con un baño de agua con hielo. Luego, la solución se agregó a un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 250 mililitros equipado con agitador mecánico, línea de alimentación de nitrógeno, condensador enfriado por agua y termómetro. Se agregaron 0,5 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % de una vez después de que la mezcla de reacción alcanzó 100 grados centígrados. La reacción se mantuvo a 100 °C durante 160 minutos y luego se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 72,5 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se 50 analizó mediante ^1H -RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 20.150 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 7.930 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo comparativo IX

Se agregaron 100 gramos de ácido itacónico y 50 gramos de agua desionizada a un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 250 ml equipado con agitador mecánico, línea de alimentación de nitrógeno, condensador enfriado por agua y termómetro. Se agregaron 0,5 mililitros de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % de una vez después de que la mezcla de reacción alcanzó 100 grados centígrados. La reacción se mantuvo a 100 °C durante 150 minutos y luego se enfrió. La solución resultante mostró una conversión del 26,8 por ciento del ácido itacónico en un polímero polimérico según se analizó mediante ¹H-RMN.

Ejemplo comparativo X

Se repitió el procedimiento del **Ejemplo VIII**, excepto que se agregaron lentamente 18,6 gramos de hidróxido de sodio con agitación manual mientras se mantenía frío el vaso de precipitados con un baño de agua con hielo. La reacción se mantuvo a 100 °C durante 150 minutos y luego se enfrió. La solución resultante mostró una conversión del 48,5 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN.

Ejemplo comparativo XI

Se repitió el procedimiento del **Ejemplo VIII**, excepto que se agregaron lentamente 43,1 gramos de hidróxido de sodio con agitación manual mientras se mantenía frío el vaso de precipitados con un baño de agua con hielo. La reacción se mantuvo a 100 °C durante 150 minutos y luego se enfrió. La solución resultante mostró una conversión del 64,9 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN.

Ejemplo comparativo XII

Se repitió el procedimiento del **Ejemplo VIII**, excepto que se añadieron lentamente 61,6 gramos de hidróxido de sodio con agitación manual mientras se mantenía el vaso de precipitados frío con un baño de agua con hielo. La reacción se mantuvo a 100 °C durante 150 minutos y luego se enfrió. La solución resultante mostró una conversión del 26,2 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN.

Ejemplo XIII

Se colocaron 5000 g de ácido itacónico y 500 gramos de agua desionizada en un reactor amasador de 10 l a 50 °C. Se añadieron 3077 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso en agua durante 15 minutos. Se agregaron 71 gramos de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % a la vez. El reactor se presurizó a 0,5 bares por encima de la presión atmosférica con nitrógeno y luego se calentó hasta 90 °C. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 130 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 95 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 29.136 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 8.003 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliácrico.

Ejemplo XIV

Se colocaron 4000 gr de ácido itacónico en un reactor amasador de 10 l a 70 °C. Se añadieron 2462 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso en agua durante 15 minutos. Se añadieron 60 gramos de diacrilato de tetraetilenglicol. El reactor se presurizó a 0,5 bares por encima de la presión atmosférica con nitrógeno y luego se calentó hasta 100 °C. Se añadieron 57 gramos de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % de una vez bajo presión. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 100 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 97 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 78.532 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 6.866 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliácrico.

Ejemplo XV

Se colocaron 4000 gr de ácido itacónico en un reactor amasador de 10 l a 70 °C. Se añadieron 2462 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso en agua durante 12 minutos. Se agregaron 170 gramos de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % de una vez. El reactor se presurizó a 0,5 bares por encima de la presión atmosférica con nitrógeno y luego se calentó a 100 °C. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 65 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 99 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. El análisis de ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio como resultado una sindiotacticidad del 64 % a pH = 0,82. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 18.586 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 4.364 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliácrico.

Example XVI

Se colocaron 5000 g de ácido itacónico en un reactor amasador de 10 l a 70 °C. Se añadieron 3077 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso en agua durante 15 minutos. Se agregaron de una vez 100 gramos de diacrilato de tetraetilenglicol y 71 gramos de hidroperóxido de tert-butilo al 70 %. El reactor se presurizó a 0,5 bares por

encima de la presión atmosférica con nitrógeno y luego se calentó hasta 90 °C. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 80 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 95 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. El polímero resultante se entrecruzó y se hinchó 120 veces su propia masa de agua desionizada.

5 Ejemplo XVII

650 g de ácido itacónico y 400 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso de solución en agua se agregaron durante 15 minutos en un reactor con camisa de 1 l a 70 °C bajo agitación mecánica bajo atmósfera de nitrógeno. El reactor se calentó luego hasta 100 °C y se añadieron de una vez 80 ml de 70 % en peso de hidroperóxido de tert-butilo en agua. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 120 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 98,7 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. El análisis ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio lugar a una sindiotacticidad del 62 %. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 12.800 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 4.574 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

15 Ejemplo XVIII

Se coagregaron 650 g de ácido itacónico y 400 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso de solución en agua durante 15 minutos en un reactor con camisa de 1 l a 70 °C bajo agitación mecánica bajo atmósfera de nitrógeno. El reactor se calentó entonces hasta 110 °C y se añadieron de una vez 20 ml de 70 % en peso de hidroperóxido de tert-butilo en agua. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 120 minutos, y luego el reactor se enfrió. La **Figura 7** muestra los espectros de ¹H RMN del poli(ácido itacónico, sal de sodio) en D₂O. La **Figura 8** muestra los espectros de ¹³C RMN del poli(ácido itacónico) en D₂O. El material resultante mostró una conversión del 99,7 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. El análisis por ¹³C- RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio lugar a una sindiotacticidad del 61 %. La tacticidad se midió mediante la integración al integrar las tríadas de área de pico en el intervalo de 177-178 ppm, visto en la ampliación en la **Figura 8**. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 27.687 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 7.867 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo XIX

Se agregaron 650 g de ácido itacónico y 400 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso de solución en agua durante 15 minutos en un reactor con camisa de 1 l a 70 °C bajo agitación mecánica bajo atmósfera de nitrógeno. El reactor se calentó luego hasta 90 °C y se añadieron de una vez 60 ml de peróxido de hidrógeno al 50 % en peso en agua. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 60 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 94 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 10.975 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 3.795 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo XX

Se agregaron 650 g de ácido itacónico y 400 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso de solución en agua durante 15 minutos en un reactor con camisa de 1 l a 70 °C bajo agitación mecánica bajo atmósfera de nitrógeno. El reactor se calentó luego hasta 100 °C y se añadieron de una vez 40 ml de peróxido de hidrógeno al 50 % en peso en agua. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 120 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 95 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 17.520 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 6.540 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

45 Ejemplo XXI

En un reactor de tanque de 1,3 l que se agitó continuamente a 80 °C con agitación mecánica bajo atmósfera de nitrógeno, el ácido itacónico se alimentó uniformemente a una tasa de 2600 gramos por hora. En el mismo reactor, una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso se co-alimentó uniformemente a 1600 gramos por hora. El contenido de este primer reactor se bombeó continuamente a una tasa de 4200 gramos por hora mientras se mantenía constante el nivel del reactor en 1 l. Una solución de peróxido de hidrógeno al 50 % en peso en agua se alimentó uniformemente en una zona de mezcla con la corriente previa a una tasa de 60 ml/hora. La solución resultante se bombeó a través de un reactor tubular de 775 ml (6,0 metros de largo por 1,24 cm de diámetro) buelta en ebullición en un baño caliente a 90 °C. El producto resultante que fluye del reactor tubular se enfría continuamente hasta temperatura ambiente. Al alcanzar las condiciones estables, una muestra representativa del material mostró una conversión del 52 por ciento del ácido itacónico en un polímero (estimado por GPC). Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 168.440 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 17.653 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo comparativo XXII

Se coagregaron 67,7 g de ácido itacónico, 23,0 gramos de hidróxido de sodio al 50 % en peso de solución en agua y 9,3 gramos de hidróxido de sodio puro 15 minutos en un matraz de fondo redondo de 250 ml a 80 °C con agitación magnética bajo atmósfera de nitrógeno. El reactor se calentó luego hasta 100 °C y se añadieron de una vez 3,1 ml de 70 % en peso de hidróperóxido de tert-butilo en agua. La mezcla y el calentamiento se mantuvieron durante 60 minutos, y luego el reactor se enfrió. El material resultante mostró una conversión del 98,1 por ciento del ácido itacónico en un polímero según se analizó mediante ¹H-RMN. El análisis de ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio como resultado una sindiotacticidad del 62 % a pH = 0,20. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 9.159 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 3.573 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Ejemplo XXIII

En un reactor de tanque de 1,3 l que se agitó continuamente a 80 °C con agitación mecánica bajo atmósfera de nitrógeno, el ácido itacónico se alimentó uniformemente a una tasa de 1450 gramos por hora. En el mismo reactor, una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso se coalimentó uniformemente a 890 gramos por hora. El contenido de este primer reactor se bombeó continuamente a una tasa de 2340 gramos por hora mientras se mantenía constante el nivel del reactor en 1 l. Una solución de peróxido de hidrógeno al 50 % en peso en agua se coalimentó uniformemente en una zona de mezcla con la corriente previa a una tasa de 120 ml/hora. La solución resultante se bombeó a través de un reactor tubular de 774 ml (2,0 metros de largo por 2,22 cm de diámetro) puesta en ebullición en un baño caliente a 90 °C. El producto resultante que sale del reactor tubular se enfría continuamente hasta temperatura ambiente. Al alcanzar las condiciones estables, una muestra representativa del material mostró una conversión del 92 por ciento del ácido itacónico en un polímero (estimado por GPC). Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 318.000 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 28.900 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Poli(ácido itacónico) comercial

Se puso a disposición un poli(ácido itacónico) de "Monomer-Polymer and Dajac Labs, Inc. y se analizó. El polímero comercial mostró un 48 % de pureza en el polímero analizado mediante ¹H-RMN. Se requirió una purificación/concentración con el fin de realizar el análisis de ¹³C-RMN. y se realizó con un filtro 3000MWCO por centrifugación. El análisis por ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio lugar a una sindiotacticidad del 52 % (pH = 0,94). Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio (Mw) fue de 19600 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 3700 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico.

Polimerización comparativa I

A un matraz de fondo redondo de vidrio de un cuello equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético, se agregaron 50 ml de HCl 0,5 M, 10 g de ácido itacónico y 0,60 g de persulfato de potasio. El contenido se calentó a 60 °C durante 68 horas. La solución de polímero se precipitó en acetona (calidad HPLC). Se realizó la filtración y el sólido obtenido se secó en el horno a 50 °C. El análisis por ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio lugar a una sindiotacticidad del 46,5 % (pH = 1,05). Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue de 17.800 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 8.800 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico. Se observa que esta polimerización comparativa I se basa en el procedimiento A informado en: "Polymerization of Itaconic Acid In Aqueous Solution: Structure Of The Polymer And Polymerization Kinetics At 25 °C Studied By Carbon-13 NMR", Grespos et al, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1984), 5(9), 489-494.

Polimerización comparativa II

A un matraz de fondo redondo de vidrio de tres bocas equipado con un condensador de reflujo, un agitador magnético, bajo atmósfera de nitrógeno, se agregaron 83 ml de m-xileno, 7,5 g de anhídrido itacónico y 0,17 g de AIBN. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante 2 días. El poli(anhídrido itacónico) resultante se filtró, se lavó con m-xileno y éter etílico. El sólido (4,6 g) se mezcló luego con 15 ml de agua durante la noche. La solución se secó bajo vacío (10 mmHg) a 50 °C. El material resultante mostró un 83 por ciento de pureza en el polímero analizado mediante ¹H-RMN. El análisis por ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio lugar a una sindiotacticidad del 34 % (pH = 0,88). Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue de 7.505 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 2.915 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico. Se observa que esta polimerización comparativa II se basa en el procedimiento C informado en: "Polymerization of Itaconic Acid In Aqueous Solution: Structure Of The Polymer And Polymerization Kinetics At 25 °C Studied By Carbon-13 NMR", Grespos et al, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1984), 5(9), 489-494.

Polimerización comparativa III

A un matraz de fondo redondo de vidrio de tres bocas equipado con un condensador de reflujo, un agitador magnético, bajo atmósfera de nitrógeno, se agregaron 11,6 ml de agua desionizada. El matraz se calentó a 90 °C. Se preparó una solución de monómero de 20,45 g de ácido itacónico, 12,35 g de NaOH al 50 por ciento y 7 g de agua DI. También se preparó una solución iniciadora de 1,75 g de persulfato de potasio y 25,8 g de agua. Las soluciones de monómero e iniciador se introdujeron en el matraz de forma lineal y por separado durante 2 horas, mientras se mantenía el matraz a una temperatura suficiente para continuar a reflujo de la mezcla, aproximadamente 100 °C. Cuando se completó la adición, la solución de polímero se mantuvo a temperatura durante 30 minutos adicionales. La solución de polímero resultante tuvo una conversión del 35 % (estimado por GPC). La solución se precipitó en acetona. El sólido se secó a 50 °C. Se tuvo que hacer una purificación adicional para proporcionar datos de RMN de calidad. Se disolvió 1 g de producto en 2 g de D₂O y se introdujo en un tubo de centrifugación de filtro de 3000 MW. Después de la centrifugación a 8000 rpm durante 10 minutos, el producto retenido se lavó dos veces con 1 ml de D₂O y el pH se ajustó a 0,53. El análisis ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio lugar a una sindiotacticidad del 49 %. Sobre la base de la cromatografía de permeación en gel, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue de 1.400 g/mol, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue de 1.000 g/mol en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico. Se observa que esta polimerización comparativa III se basa en el Ejemplo I en el documento de Patente U.S. N° 5.336.744.

Polimerización comparativa IV

A un matraz de fondo redondo de vidrio de tres bocas equipado con un condensador de reflujo, una agitación magnética, bajo atmósfera de nitrógeno, se agregaron 23,95 ml de agua desionizada, 20,45 g de ácido itacónico y 12,35 g de 50 % en peso de NaOH. También se preparó una solución de iniciador de 1,54 g de persulfato de sodio y 5,79 ml de agua desionizada. La solución de iniciador se introdujo en el matraz durante 2 horas, mientras se mantenía el matraz a una temperatura suficiente para continuar a reflujo de la mezcla, aproximadamente 100 °C. Cuando se completó la adición, la solución de polímero se mantuvo a temperatura durante 30 min. La solución de polímero resultante tuvo una conversión del 36 % (estimado por GPC). La solución de polímero resultante se precipitó en acetona. El sólido se secó a 50 °C. El material resultante se purificó adicionalmente. Se disolvió 1 g de producto en 2 g de D₂O y se introdujo en un tubo de centrifugación de filtro de 3000 MW. Después de la centrifugación a 8000 rpm durante 10 minutos, el producto retenido se lavó dos veces con 1 ml de D₂O y el pH se ajustó a 0,75. El análisis de ¹³C-RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm dio lugar a una sindiotacticidad del 53 %. Se observa que esta polimerización comparativa IV se basa en el Ejemplo II en el documento de Patente U.S. N° 5.336.744.

La utilidad y aplicación de los polímeros producidos en este documento es relativamente diversa. Por ejemplo, los polímeros producidos en el presente documento pueden ser adecuados para su uso como componente en formulaciones de detergentes comerciales y domésticos. Además, los polímeros producidos en el presente documento pueden encontrar una utilidad particular para su uso en el tratamiento del agua, tal como el uso como agente floculante o antiincrustante. Adicionalmente, los polímeros de este documento, debido a su capacidad relativamente alta de absorber fluidos, se pueden usar como componente en pañales para bebés/adultos, así como en productos/almohadillas de tipo femenino. La capacidad de adsorción de fluidos relativamente alta también puede permitir su uso como absorbente de fluidos en la industria de envasado, así como para el manejo del agua para la agricultura y el cuidado del césped. También se contempla que los polímeros en este documento pueden encontrar uso como espesantes o modificadores de la viscosidad, como aglutinantes para su uso en formulaciones de tinta, como modificadores para su uso en perforación de lodos, como dispersantes para formulaciones de recubrimiento de papel, como agentes de encolado para fibras, como secuestrante para explotaciones mineras y como emulsionante en cosmética.

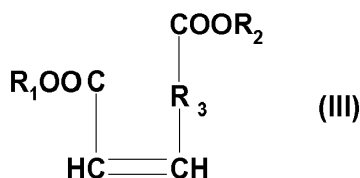
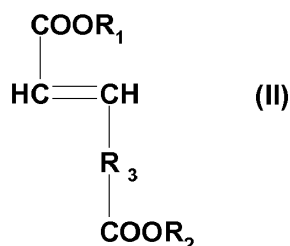
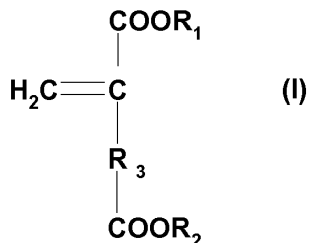
También debe apreciarse que todas las diversas realizaciones indicadas en este documento son intercambiables y las características dentro de cualquiera de los dibujos se pueden usar dentro de cada uno de los dibujos respectivos, para optimizar cualquiera y todas las características divulgadas de las polimerizaciones indicadas en este documento.

La descripción anterior de varios procedimientos y realizaciones se ha presentado con fines ilustrativos. No pretende ser exhaustivo y, obviamente, son posibles muchas modificaciones y variaciones a la luz de las enseñanzas anteriores.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización que comprende:

suministrar un monómero que tenga una o más de las siguientes estructuras:



en las que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos y R_3 se selecciona de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico, o combinaciones de los mismos, en el que al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico;

combinando al menos uno de los monómeros (I), (II) y/o (III) con un disolvente para proporcionar un contenido de sólidos de 50 % en peso a 90 % en peso; y neutralizando parcialmente la funcionalidad de ácido carboxílico a un nivel de 45 % en moles a 55 % en moles por cada mol de funcionalidad de ácido carboxílico presente, en el que dicha neutralización parcial tiene lugar durante un periodo de tiempo acumulado entre 0,1 y 6,0 horas y a una temperatura de 50,0 °C a 150 °C; polimerizar uno de dichos monómeros (I), (II) y/o (III) en los que el porcentaje de conversión de uno de dichos monómeros a polímero es igual o superior al 50,0 %.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho monómero tiene estructura (I).

3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el porcentaje de conversión es del 50 % al 99,9 %.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos monómeros están presentes en dicho disolvente en un porcentaje de contenido de sólidos del 50 % en peso a 90 % en peso.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha polimerización proporciona un polímero con un peso molecular promedio en peso (M_w) de 20.000 g/mol o superior, preferiblemente de 20.000 a 1.000.000 g/mol.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha polimerización proporciona un polímero que indica tríadas de ^{13}C RMN que tienen una sindiotacticidad mayor que 58,0 %.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha neutralización parcial tiene lugar durante un periodo de tiempo que no excede de 2,0 horas, preferiblemente que no excede de 1,0 horas.

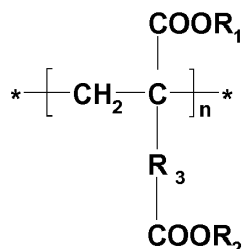
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha polimerización se inicia mediante un iniciador de radicales libres en el que dicho iniciador está presente a un nivel de 0,05 % en peso a 15,0 peso %, preferiblemente 0,1 % en peso a 6,0 peso %, y más preferiblemente 0,20 % en peso a 4,0 peso %.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que dicho monómero es ácido itacónico.

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dichos monómeros son capaces de ser isomerizados a monómeros no polimerizantes, en el que el nivel de monómero no polimerizante se mantiene a un nivel inferior o igual a 20,0 por ciento molar por cada mol de monómero ácido presente.

5 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha polimerización se realiza de forma continua.

12. Un material polimérico que comprende la siguiente unidad de repetición:



10 en la que R_1 y R_2 se seleccionan de un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter, y combinaciones de los mismos y R_3 pueden seleccionarse de un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico, o combinaciones de los mismos, en el que al menos 50 % en moles de R_1 y R_2 son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad de ácido carboxílico;

en la que dicho material polimérico indica tríadas de ^{13}C RMN que tienen una sindiotacticidad mayor que 58,0 %, preferiblemente de 58,0 % a 75,0 %.

15 13. El material polimérico de la reivindicación 12, en el que el polímero es poli(ácido itacónico) y el valor de n es tal que el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de o más de 20.000 g/mol, preferiblemente de 20.000 a 1.000.000 g/mol.

14. El material polimérico de cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en el que el polímero es poli(ácido itacónico) y el peso molecular promedio en número (M_n) es mayor o igual a 5000 g/mol, preferiblemente 5000 a 25.000 g/mol.

20

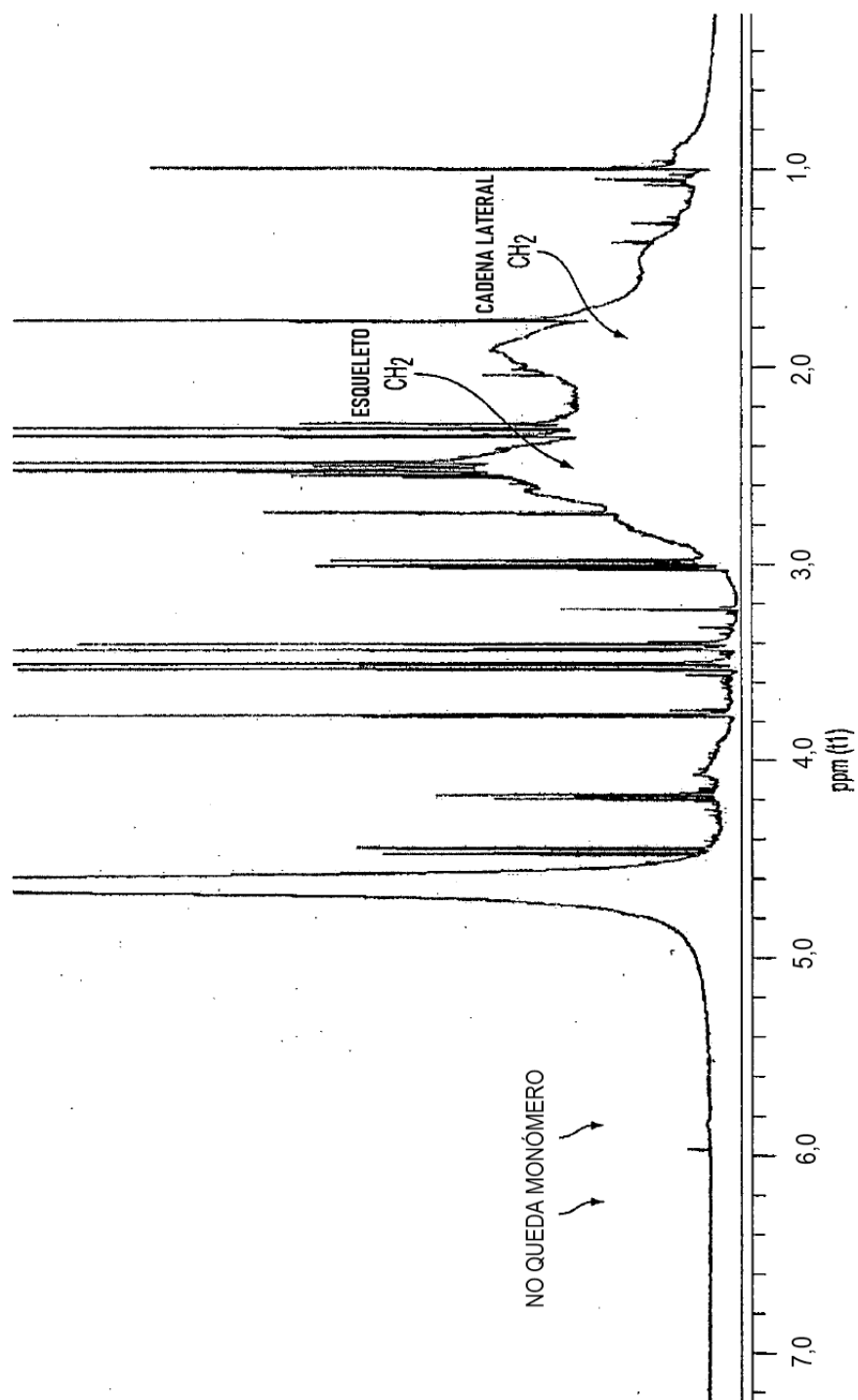


FIG. 1

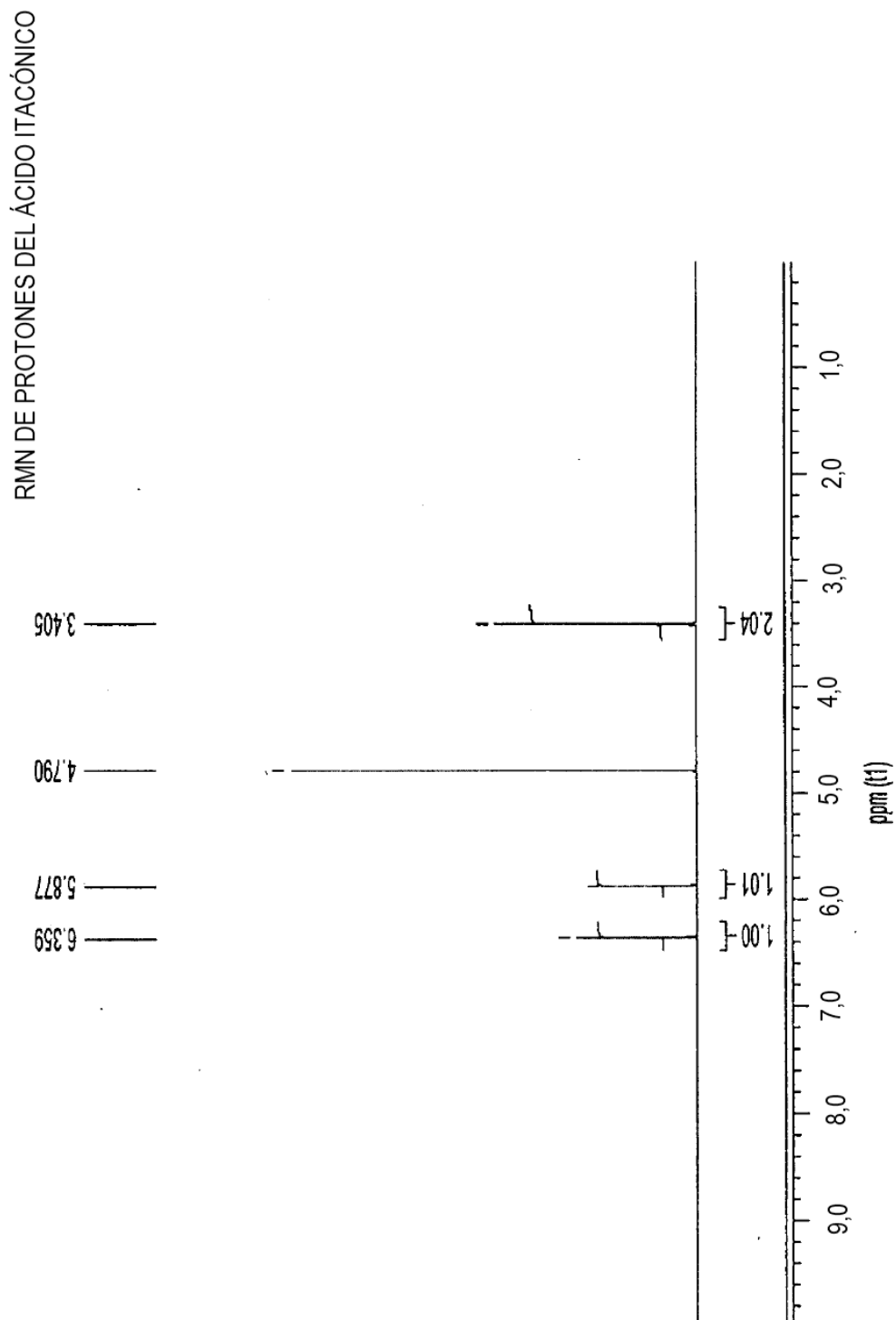


FIG. 2

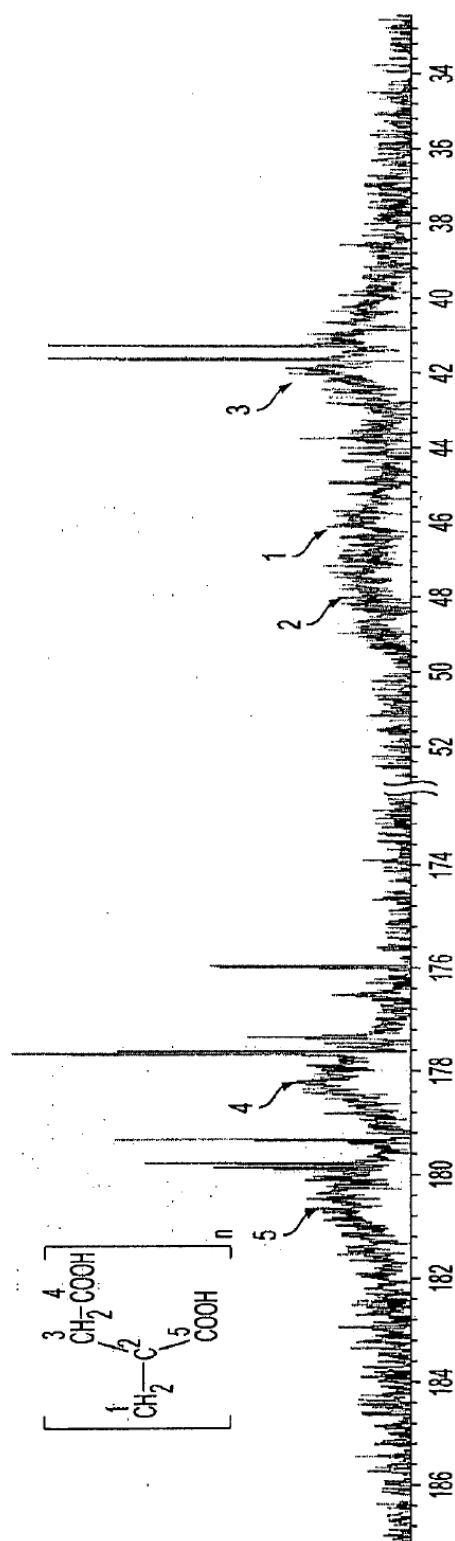


FIG. 3

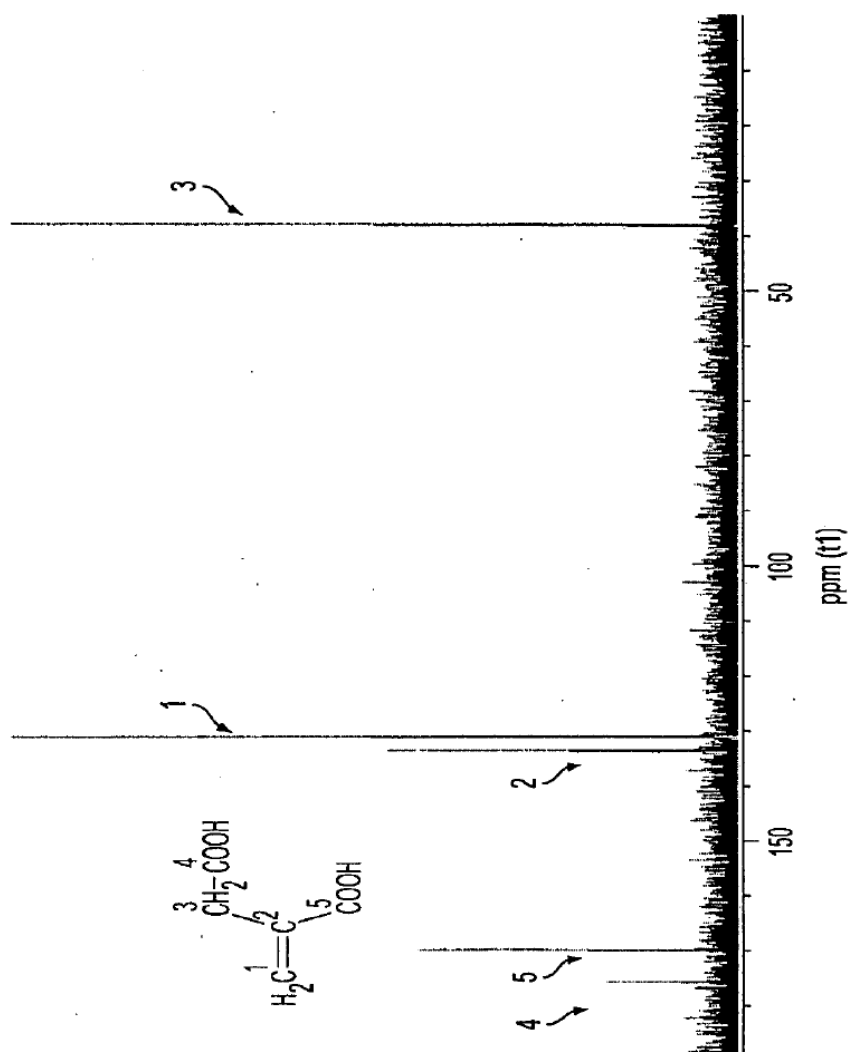


FIG. 4

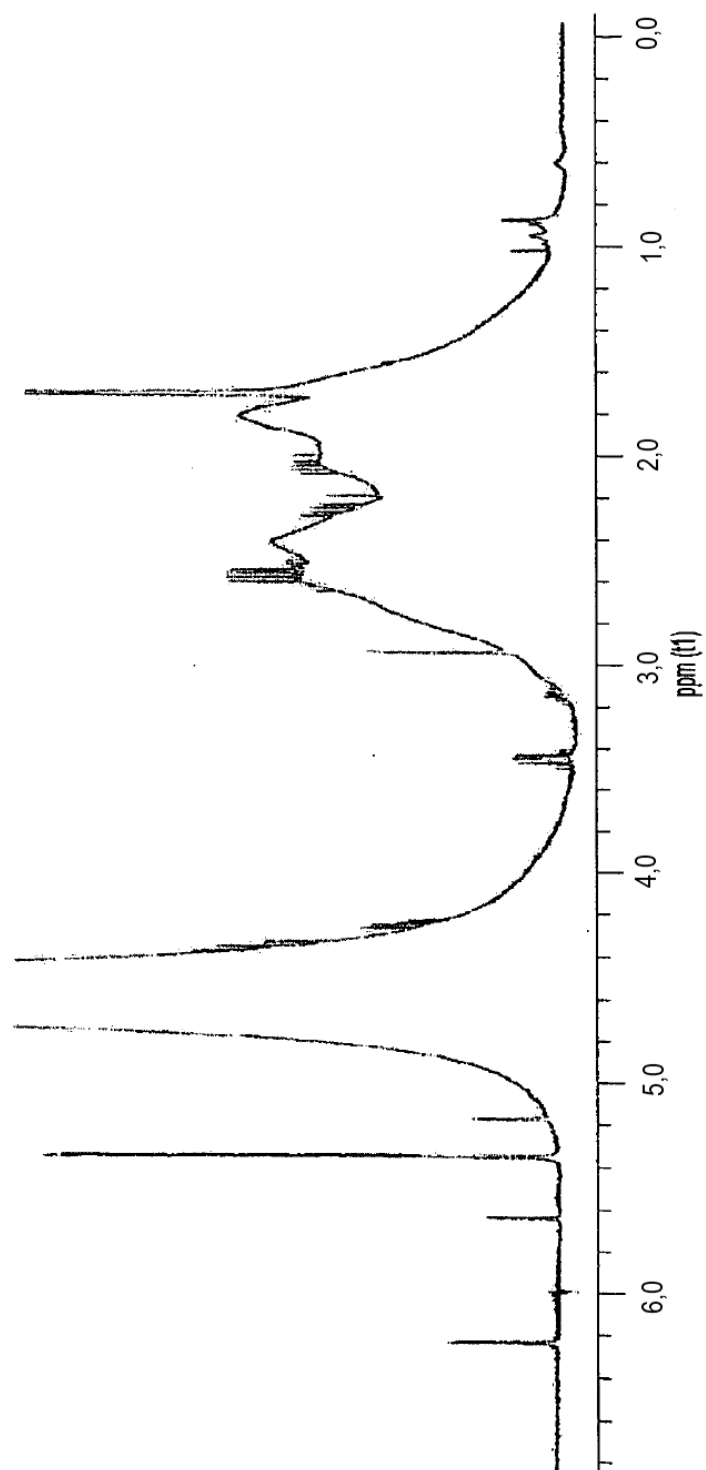


FIG. 5

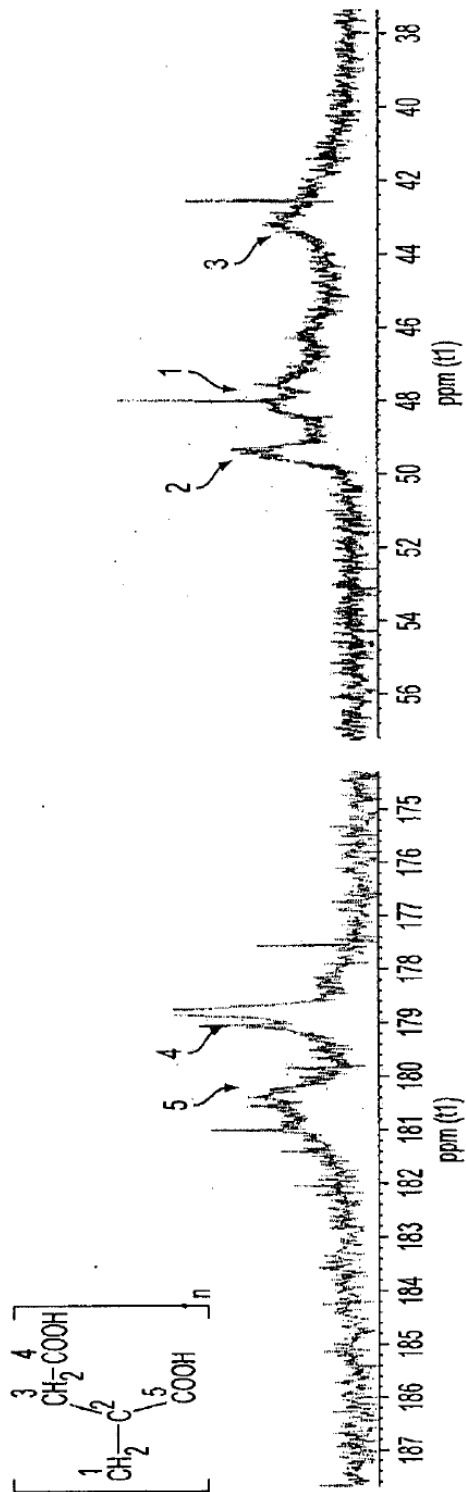


FIG. 6B

FIG. 6A

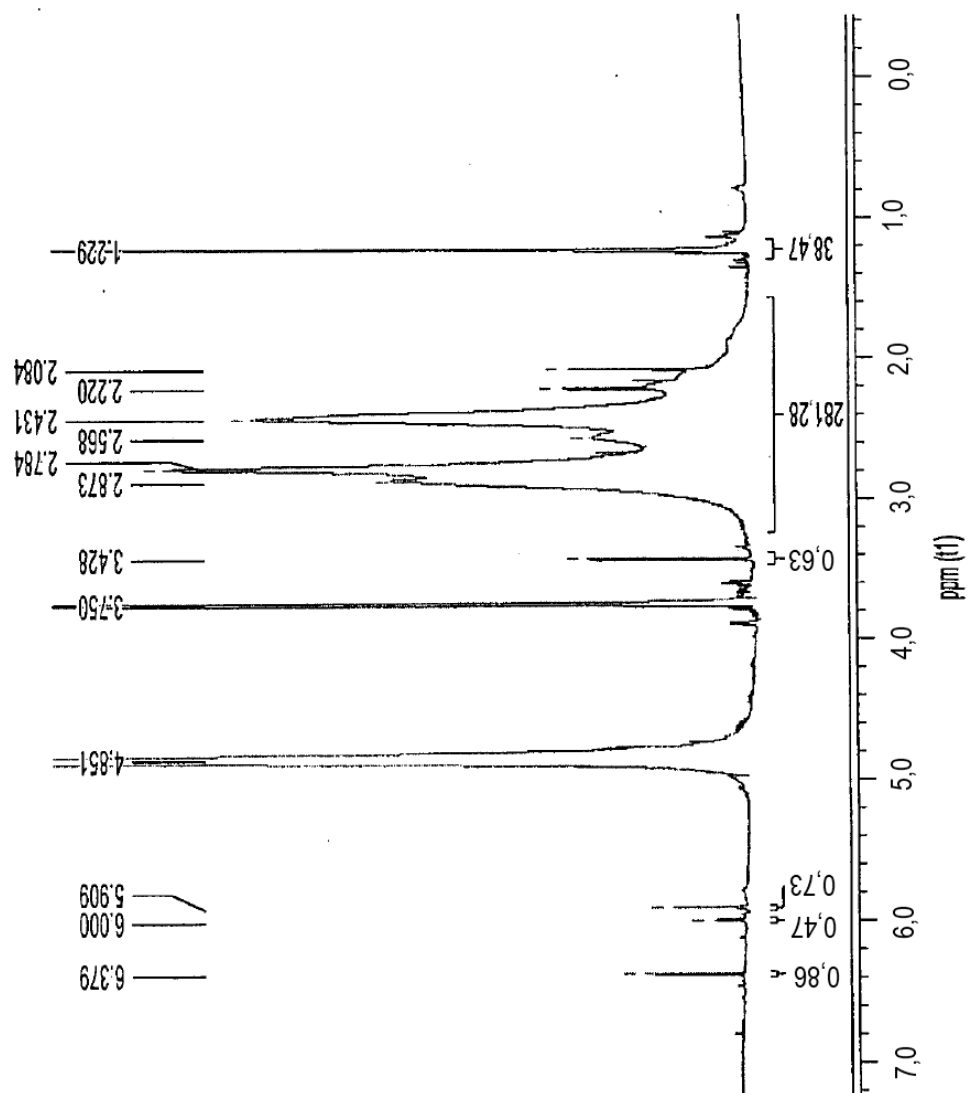


FIG. 7

