

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 200**

51 Int. Cl.:

C08F 20/06 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015 PCT/FR2015/053561**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015 E 15822983 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3233939**

54 Título: **Procedimiento para la producción continua de polímeros aniónicos usando radicales**

30 Prioridad:

19.12.2014 FR 1462899

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

15.01.2021

73 Titular/es:

COATEX (100.0%)

**35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**SUAU, JEAN-MARC;
MATTER, YVES y
PEYCELON, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 802 200 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

5 Procedimiento para la producción continua de polímeros aniónicos usando radicales

La invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de polímeros aniónicos usando radicales, así como a los polímeros obtenidos mediante este procedimiento.

10

Antecedentes de la invención

15 La polimerización continua de polímeros aniónicos usando radicales ya ha sido descrita en la solicitud de patente US 2014/0088280.

20 En esta solicitud, los inventores han tratado de desarrollar un procedimiento que permita la producción de polímeros aniónicos en solución con una distribución molar en masa muy estrecha y definida, que sea ahorrador de energía, es decir, sin precalentamiento, con un riesgo reducido de obstrucción en el micromezclador y/o el reactor y/o, en la medida de lo posible, haciendo posible evitar problemas de corrosión en el caso del uso de monómeros que contengan grupos ácidos.

25 Por tanto, los inventores han propuesto el uso de microrreactores que tienen un diámetro interno de menos de 30 mm. Su procedimiento requiere varias mezclas ascendentes del microrreactor y un microrreactor por área de polimerización.

30 Sin embargo, existe una búsqueda constante de procedimientos que permitan la polimerización continua de monómeros aniónicos polimerizables usando radicales, cuya reacción de polimerización es particularmente exotérmica y rápida, generando así numerosos problemas técnicos y de seguridad. Se hará mención en particular del ácido acrílico, que es un monómero extremadamente reactivo. En particular, es por esta razón que, desde un punto de vista industrial, todavía se prefiere en este momento usar procedimientos semi-discontinuos que no obstante crean tiempos de ciclo relativamente largos.

35 Además, de acuerdo con el conocimiento de los inventores, en los reactores continuos propuestos hasta la fecha, se encuentran problemas de formación de tapones que bloquean los reactores, debido a la formación de geles durante la polimerización. Además, los grados de conversión son a menudo bajos y pueden requerir tratamientos adicionales. El documento WO 99/55457 describe un proceso de polimerización continuo, usando un reactor tubular sometido a un movimiento oscilatorio específico.

40

Descripción de la invención

45 Por lo tanto, la invención proporciona un nuevo procedimiento para la producción continua de polímeros aniónicos usando polimerización radical. Los polímeros producidos mediante este procedimiento tienen un peso molecular controlado y un índice de polidispersidad bajo.

50 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la producción continua de un polímero aniónico, que tiene un peso molecular M_w inferior a 10,000 g/mol, y un contenido de sólidos (SC) de entre 20% y 60% en peso, con respecto al peso total de la fórmula, por polimerización radical, que comprende las siguientes etapas:

- 55
- a) proporcionar al menos un monómero elegido de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas, siendo posible neutralizar parcialmente el monómero,
 - b) proporcionar agua, opcionalmente agua caliente,
 - c) proporcionar al menos un iniciador,
 - 60 d) proporcionar opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena,
 - e) introducir los componentes de las etapas a), b), c) y d) en un reactor tubular que tiene una longitud L_R de al menos 5 m y que comprende al menos una sección tubular de longitud L_S y de diámetro interno D tal que L_S es al menos 20 veces mayor que D , en el que cada sección tubular comprende, sobre toda su longitud, una pluralidad de deflectores estacionarios, opuestos a la corriente, en forma de arandelas que tienen un diámetro idéntico al diámetro interno de la sección tubular, formando así un fluido en el reactor tubular,
- 65

- f) conectar la sección tubular a un dispositivo que permite someter el fluido a un movimiento oscilatorio,
- 5 g) llevar a cabo una reacción de polimerización en el reactor, opcionalmente con un medio de calentamiento que hace posible iniciar la reacción de polimerización, con un tiempo de residencia en el reactor superior a 1 min, el tiempo de residencia, el tamaño de los orificios en los deflectores, su separación y los movimientos del dispositivo siendo seleccionados con el fin de proporcionar, en cualquier punto del reactor, una buena homogeneidad de la mezcla,
- 10 h) obtener el polímero aniónico en solución en agua en la salida del reactor.

15 Los polímeros se caracterizan generalmente por dos índices/parámetros/valores:

- el índice de polidispersidad PDI (también denominado equivalentemente poliolecularidad IP) y
- el peso molecular M_w (también denominado equivalentemente masa molar o masa molecular), expresado en g/mol.

20 El índice de polidispersidad PDI del polímero se calcula de la siguiente manera: es la relación entre el peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n .

25 El índice de polidispersidad refleja la distribución de las masas molares de las diversas macromoléculas en la solución polimérica. Si todas las macromoléculas tienen el mismo grado de polimerización (por lo tanto un mismo peso molecular), este índice es cercano a 1. Si, por otra parte, las macromoléculas tienen diferentes grados de polimerización (por lo tanto diferentes pesos moleculares), el índice PDI es mayor que 1.

30 El peso molecular M_w y el índice PDI se determinan mediante cromatografía de gases (GC) de acuerdo con el procedimiento descrito antes de los ejemplos.

El peso molecular M_w del polímero aniónico obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención está adecuadamente entre 1 500 y 10 000 g/mol, más adecuadamente entre 3 500 y 7 000 g/mol.

35 El índice de polidispersidad del polímero aniónico obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es adecuadamente inferior a 4, muy adecuadamente inferior a 3,5, más adecuadamente inferior a 3, aún más adecuadamente inferior a 2,5. El índice de polidispersidad del polímero aniónico obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención está adecuadamente entre 1,5 y 4, muy adecuadamente entre 1,5 y 3,5, más adecuadamente entre 1,5 y 3, aún más adecuadamente entre 1,5 y 2,5.

40 El contenido de sólidos (SC) del polímero aniónico obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención está adecuadamente entre 30% y 60% en peso o entre 40% y 60% en peso, con respecto al peso total de la fórmula.

45

Monómeros:

50 El monómero se elige de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos. Así, el polímero aniónico obtenido puede ser un homopolímero o un copolímero.

55 La expresión "homopolímero o copolímero de ácido (met)acrílico" significa un polímero hecho exclusivamente de ácido acrílico (homopolímero de ácido acrílico), o un polímero hecho exclusivamente de ácido metacrílico (homopolímero de ácido metacrílico), o alternativamente un polímero hecho de una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico (copolímero de ácido acrílico/ácido metacrílico). En este último caso, de acuerdo con un aspecto de la invención, la relación molar entre monómeros de ácido acrílico y monómeros de ácido metacrílico puede variar entre 1:100 y 100:1, por ejemplo entre 1:1 y 100:1 o entre 1:1 y 50:1.

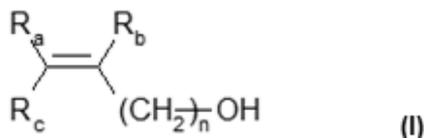
60

El monómero puede ser parcialmente neutralizado. Por lo tanto, en una variante de implementación, se neutraliza de 2% a 50% en peso del monómero de ácido (met)acrílico, con relación al peso total del monómero de ácido (met)acrílico introducido.

65 Puede neutralizarse por medio de un solo agente neutralizante o de varios agentes neutralizantes. El monómero puede ser, por ejemplo, parcialmente neutralizado por medio de un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un óxido alcalinotérreo y/o con una amina. A modo de ejemplo, se pueden citar el hidróxido

de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de litio, el hidróxido de calcio, el hidróxido de magnesio, el óxido de calcio y el óxido de potasio.

Además, el copolímero de acuerdo con la invención puede comprender también, además, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, elegidos del grupo constituido por ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, telómeros de ácido acrílico insaturados, y los monómeros de la fórmula (I):



10

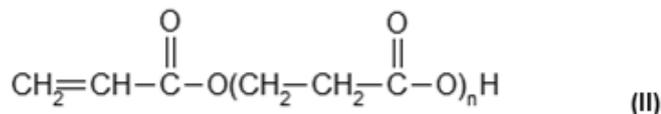
en donde:

- 15
- R_a , R_b y R_c representan, independientemente entre sí, H o CH_3 ,
 - n es un número entero que varía entre 0 y 2 (es decir, 0, 1 ó 2).

En particular, el monómero puede ser alcohol alílico ($n = 1$), alcohol metílico ($n = 1$) o isoprenol ($n = 2$). Se usa adecuadamente isoprenol.

20

El término "telómeros de ácido acrílico insaturados" pretende significar ácido acrílico u oligómeros de ácido acriloxipropiónico de la fórmula (II):



25

en la que n es un número entero que varía de 1 a 10. Estos diversos oligómeros pueden estar en una mezcla. Cuando $n = 1$, el oligómero es un dímero de ácido acrílico.

30

En presencia de otros monómeros insaturados, de acuerdo con un aspecto de la invención, la relación molar entre los monómeros de ácido (met)acrílico y otros monómeros insaturados puede variar entre 1:1 y 100:1, por ejemplo entre 1:1 y 75:1 o entre 1:1 y 50:1.

35

El monómero es adecuadamente ácido acrílico.

Al menos un iniciador y, opcionalmente, al menos un agente de transferencia de cadena se introducen en el reactor, con estos monómeros. También se puede introducir al menos un catalizador a base de sales metálicas solubles en agua.

40

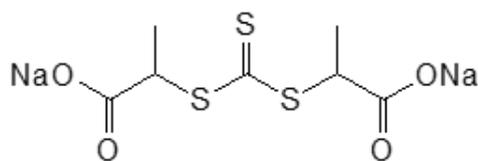
De acuerdo con la presente invención, el término "iniciador" pretende significar un sistema iniciador que comprende un agente oxidante y opcionalmente un agente reductor.

En particular, se usan los siguientes sistemas:

45

- peróxido de hidrógeno (H_2O_2), catalizador a base de sales metálicas solubles en agua, tritiocarbonato de ácido dipropil dipropiónico (DPTTC, CAS N° 6332-91-8) o sales del mismo, por ejemplo su sal disódica (tritiocarbonato de dipropionato de sodio o sal disódica de ácido 2,2'-[carbonotioilbis(tio)]bis-propanoico, CAS N° 86470-33-2), como se representa por la fórmula (III) a continuación:

50



(III)

- H₂O₂, catalizador a base de sales metálicas solubles en agua,
- H₂O₂, catalizador a base de sales metálicas solubles en agua, hipofosfito de sodio,
- 5 - H₂O₂, hipofosfito de sodio,
- H₂O₂, catalizador a base de sales metálicas solubles en agua, betabisulfito de sodio o metabisulfito de sodio,
- Persulfato, catalizador a base de sales metálicas solubles en agua,
- Persulfato, betabisulfito de sodio o metabisulfito de sodio,
- 10 - Persulfato, hipofosfito de sodio, con o sin catalizador a base de sales metálicas solubles en agua,
- Persulfato, H₂O₂, hipofosfito de sodio, con o sin catalizador a base de sales metálicas solubles en agua,
- H₂O₂, tritiocarbonato de dipropilo, hipofosfito de sodio, con o sin catalizador a base de sales metálicas solubles en agua.

El persulfato es adecuadamente un persulfato de sodio.

20 El catalizador a base de sales metálicas solubles en agua se elige adecuadamente del grupo constituido por carbonatos de cobre, sulfato de cobre, sulfato de hierro y una mezcla de estos compuestos.

25 Cuando el sistema comprende peróxido de hidrógeno y un catalizador a base de sales metálicas solubles en agua, se puede añadir también sulfato de hidroxilamina, que permite en particular reducir la temperatura de iniciación y reducir la temperatura de inducción.

Se pueden usar mercaptanos, como único agente de transferencia o con los agentes de transferencia mencionados anteriormente, para limitar los pesos moleculares.

30 La polimerización se lleva a cabo sustancialmente en agua.

Procedimiento:

35 Cada uno de los componentes de las etapas a), b), c) y d) se introducen en el reactor. Adecuadamente, también se proporciona al menos un catalizador a base de sales metálicas solubles en agua. El agua puede estar caliente.

40 El término "caliente" pretende significar que el agua está a una temperatura por encima de 20°C, hasta su punto de ebullición. En una variante, el agua se calienta a una temperatura por encima de 60°C, por ejemplo por encima de 80°C.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención permite prever un gran número de posibilidades en la introducción de los componentes, dependiendo de la naturaleza de los componentes y de las propiedades finales de aplicación de los polímeros deseados. De este modo, cada uno de los componentes se puede introducir en el mismo punto en el reactor o en diferentes puntos. Además, para cada uno de los componentes, la introducción puede ser total o secuenciada en varios lugares del reactor, con un velocidad de flujo constante o variable.

50 De acuerdo con una modalidad, el iniciador se introduce en la entrada y/o corriente abajo del reactor, una o más veces. Cuando el iniciador comprende un agente oxidante y un agente reductor, pueden administrarse por separado.

55 De acuerdo con otra modalidad, el agente de transferencia se introduce en la entrada y/o corriente abajo del reactor, una o más veces.

De acuerdo con otra modalidad, el monómero se introduce en la entrada y/o corriente abajo del reactor, una o más veces.

60 De acuerdo con una modalidad, el catalizador a base de sales metálicas solubles en agua se introduce en

la entrada y/o corriente abajo del reactor, una o más veces.

Cada uno de estos compuestos se puede introducir solo, o en mezcla con uno cualquiera o todos los otros compuestos, en proporciones adecuadas.

5

Para los propósitos de la presente invención, el término "corriente abajo" pretende significar un punto de introducción que está más cercano a la salida del reactor que al punto de entrada del reactor.

10

Cuando el monómero se mezcla con agua antes de su introducción en el reactor, la mezcla se homogeneiza, adecuadamente en un mezclador estático (por ejemplo de tipo Sulzer SMX®). También es posible añadir a esta mezcla homogénea:

15

- al menos un iniciador,
- opcionalmente al menos un agente de transferencia,
- opcionalmente al menos un catalizador a base de sales metálicas solubles en agua.

El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque se usa un dispositivo que hace posible someter el fluido a un movimiento oscilatorio.

20

La amplitud del movimiento oscilatorio varía adecuadamente de $0,3 \times d_2$ a $4 \times d_2$, muy adecuadamente de $0,7 \times d_2$ a $3 \times d_2$, más adecuadamente de $1 \times d_2$ a $2 \times d_2$. Y d_2 es el diámetro externo de los deflectores, tal y como se define a continuación.

25

La frecuencia del movimiento oscilatorio varía adecuadamente de 0,1 a 100 Hz, muy adecuadamente de 0,1 a 10 Hz, por ejemplo de 0,1 a 5 Hz, de 0,5 a 5 Hz o de 3 a 10 Hz.

De acuerdo con una modalidad, la amplitud del movimiento oscilatorio varía de $0,3 \times d_2$ a $4 \times d_2$, y la frecuencia del movimiento oscilatorio varía de 0,1 a 100 Hz.

30

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el reactor se llena de líquido. Algunas reacciones pueden generar gases, pero idealmente el procedimiento permanece bajo condiciones tales que la velocidad de llenado del reactor con líquido, es decir, el volumen ocupado por el líquido en el reactor con respecto al volumen total del reactor, sea superior al 90%.

35

En el arranque, el reactor está adecuadamente precargado con agua, que puede estar caliente.

El dispositivo es cualquier medio que permita imponer un movimiento direccional oscilatorio sobre el fluido. Este dispositivo puede ser, por ejemplo, un pistón hidráulico, una o más membranas, o un pistón mecánico.

40

Este dispositivo puede ser externo al reactor tubular.

El ensamblaje reactor/dispositivo forma un COBR para "reactor con deflectores continuo".

45

El término "tubular" pretende significar un reactor cuya longitud es mucho mayor que la sección.

En una modalidad de la presente invención, esta sección es circular. En este caso, se usará el término reactor tubular cilíndrico.

50

En la presente invención, se describe en detalle la modalidad en la que la sección es circular. Esta descripción será adaptada por el experto en la materia cuando la sección no es circular.

El reactor tubular comprende al menos una sección tubular que tiene una longitud L_S y un diámetro interno D con L_S siendo al menos 20 veces mayor que el diámetro interno D . L_S puede ser idéntica a L_R .

55

Con el fin de ahorrar espacio en el suelo, el reactor tubular puede comprender al menos dos secciones tubulares, teniendo cada sección tubular un diámetro interno idéntico, montado sustancialmente en paralelo y conectado mediante un plegado. La curvatura tiene adecuadamente una forma de U. El propio pliegue también comprende adecuadamente baffles.

60

Adecuadamente, cada sección tubular tiene un diámetro interno constante, que es idéntico de una sección a la otra. D es adecuadamente inferior a 20 cm, muy adecuadamente inferior a 15 cm, más adecuadamente inferior o igual a 10 cm. D es adecuadamente superior a 3 cm.

65

En las zonas donde puede tener lugar la polimerización, cada sección tubular del reactor comprende, en toda su longitud, una pluralidad de deflectores estacionarios que se oponen a la corriente.

ES 2 802 200 T3

De acuerdo con la presente invención, el término "que se oponen a la corriente" pretende significar que el ángulo de los deflectores, con respecto a la corriente, varía de 80° a 100°. Es, por ejemplo, perpendicular o sustancialmente perpendicular.

- 5 Los deflectores están en forma de arandelas que tienen un diámetro idéntico al diámetro interno D de la sección tubular. Los deflectores pueden montarse sobre un riel facilitando así su implantación. Este riel puede ser fácilmente retirado y luego reintroducido en la sección tubular, facilitando así la limpieza y el mantenimiento del reactor.
- 10 El término "arandelas" se refiere a discos que tienen orificios anulares concéntricos que tienen la apariencia de arandelas. El diámetro más grande de esta arandela se denomina diámetro exterior d2.

- 15 La expresión "que tiene un diámetro idéntico al diámetro interno de la sección tubular" pretende significar que el diámetro externo d2 es sustancialmente igual al diámetro D para forzar todo el material a cruzar el deflector pasando a través de su abertura central, siendo al mismo tiempo ligeramente menor para permitir la manipulación (inserción/extracción) del riel sin fricción, en particular durante las fases de limpieza/mantenimiento del reactor.

- 20 Los deflectores están separados regularmente o irregularmente, separados por una distancia que varía adecuadamente de 1D a 3D, pero permitiendo mantener la homogeneidad. En una variante, la separación entre los deflectores es regular. En otra variante, la separación entre los deflectores es irregular. Adecuadamente, los deflectores están separados entre sí por una distancia que varía de 1D a 2,5D, por ejemplo 2D.

- 25 La separación de los deflectores puede ajustarse de acuerdo con la progresión de la reacción de polimerización y, por lo tanto, puede ser diferente en las áreas en las que comience la polimerización, en las áreas en las que se lleve a cabo la polimerización y en las áreas donde termine la polimerización.

- 30 La presencia de deflectores es necesaria durante el procedimiento de polimerización. De este modo, adecuadamente, siempre que la velocidad de conversión del monómero sea inferior al 90%, el reactor tubular comprende deflectores.

- 35 De manera adecuada, los deflectores comprenden orificios anulares concéntricos, de modo que la relación $d2/d1$, donde d2 es el diámetro exterior de la arandela y d1 el diámetro interno de la arandela, varía de 1,2 a 5, más adecuadamente de 1,5 a 2,5.

El tiempo de residencia en el reactor está adecuadamente entre 1 min y 20 min, más adecuadamente entre 1 min y 10 min.

- 40 La velocidad de flujo en cada sección tubular puede ser de alta a muy alta. Es adecuadamente superior a 20 kg/h, más adecuadamente superior a 100 kg/h y puede variar hasta 1 o varias toneladas métricas/h, dependiendo del diámetro.

- 45 Es posible introducir reactivos en varios puntos del reactor. También es posible insertar instrumentos de medida y/o de control, sondas o sensores, que permitan medir, en línea o de forma continua, la temperatura, la presión, la velocidad de conversión y la viscosidad. Por ejemplo, se hará mención de mediciones infrarrojas, infrarrojas cercanas o IR medias y RAMAN.

- 50 Los medios de calentamiento pueden ser la introducción de agua caliente directamente en el reactor tubular y/o el reactor puede comprender uno o más dispositivos que permitan proporcionar calor, tal como una camisa.

- 55 En una modalidad, el reactor comprende al menos un dispositivo que hace posible proporcionar o descargar calor, tales como secciones de la camisa, permitiendo el control de la temperatura que puede ser diferente de una zona a la otra. De acuerdo con sea necesario, los medios pueden recalentar o enfriar ciertas secciones del reactor tubular.

Un ejemplo de un reactor se representa en la figura 1.

- 60 En esta figura, un reactor tubular con deflectores está representado en general en 1 y comprende secciones tubulares 2 conectadas por curvas en forma de U 3. Extendiéndose radialmente hacia el interior desde el lado del recipiente hay un cierto número de deflectores anulares 4. Los deflectores anulares están unidos entre sí por rieles (no representados en la figura 1) de manera sustancialmente equidistante, y están dispuestos sustancialmente en paralelo. Los deflectores anulares están presentes en cada sección tubular, incluyendo las curvas en forma de U. Aunque no están representados en la figura 1).
- 65

El reactor comprende una entrada 5 y una salida 6.

- 5 El reactor comprende también áreas de introducción de reactivos y áreas de medición, representadas por el símbolo E/S en la figura. E/S significa entrada/salida, y por lo tanto muestra que es posible introducir reactivos o instrumentos de medida en el reactor, pero que también es posible tomar por ejemplo muestras.
- 10 En la entrada, el reactor está conectado a un dispositivo externo 9 que permite someter el fluido a un movimiento oscilatorio.
- También se han representado en esta figura secciones tubulares que no comprenden deflectores, en zonas donde se ha terminado la polimerización (consumo del monómero y/o los radicales) y donde el polímero formado puede por ejemplo ser neutralizado.
- 15 No se ha representado en este caso una camisa o un segmento de camisa que permita controlar y mantener una temperatura constante o un gradiente de perfil de temperatura uniforme en el reactor 1 por medio de un enfriador/recalentador.
- Los diámetros internos d_1 y diámetros externos d_2 del deflector han sido representados en la figura 2.
- 20 El procedimiento de acuerdo con la invención hace posible controlar eficientemente el peso molecular del polímero formado. También hace posible obtener polímeros que tienen un índice de polidispersidad bajo.
- En virtud del procedimiento, la velocidad de conversión del monómero es alta. Adecuadamente varía de 80% a 100%, por ejemplo de 90% a 100%.
- 25 Los polímeros obtenidos por medio del procedimiento de acuerdo con la invención o usando un aparato de acuerdo con la invención se pueden usar como agente eliminador de incrustaciones en el tratamiento de agua o como aditivo en formulaciones detergentes.
- 30 En una variante adecuada de la invención, también se inyecta en el reactor un agente neutralizante, tal como un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, en una zona donde la conversión del monómero es superior al 90%. La inyección permitirá llevar a cabo, en este mismo reactor, una reacción de neutralización del polímero formado.
- 35 El polímero puede ser neutralizado total o parcialmente, por medio de uno o más agentes neutralizantes, por ejemplo agentes neutralizantes monovalentes (o monofuncionales) o plurivalentes (plurifuncionales o divalentes).
- Si el polímero está parcialmente neutralizado, esto puede hacerse mediante un solo agente neutralizante o varios agentes neutralizantes.
- 40 Por ejemplo, es posible contemplar los siguientes modos de neutralización, solos o en combinación:
- 45 - un porcentaje molar de una neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente neutralizante que contiene el ión calcio entre 2% y 60%, por ejemplo entre 25% y 55% o entre 2% y 15%,
 - 50 - un porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por uno o más agentes neutralizantes monofuncionales que contienen el ión sodio y/o el ión litio y/o el ión potasio entre 7% y 97%, por ejemplo entre 20% y 60% o entre 60% y 97%,
 - 55 - un porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente neutralizante que contiene el ión magnesio, bario, zinc o aluminio o una amina o mezclas de los mismos y en particular un agente neutralizante que contiene el ión magnesio entre 0% y 60%, por ejemplo entre 10% y 55%.
- 60 Partiendo del área de introducción de estos agentes neutralizantes, las secciones tubulares pueden o no comprender deflectores.
- En la salida, el reactor puede estar conectado a un reactor tubular equipado opcionalmente con un dispositivo oscilatorio como se ha definido anteriormente, a un reactor agitado y/o una columna de destilación rápida. El tubo puede permitir llevar a cabo una reacción de neutralización del polímero formado. La columna de destilación rápida permite aumentar el contenido de sólidos del polímero mediante el uso del calor resultante de la polimerización y eliminación del agua por expansión.
- 65 El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la síntesis de ácido poli(acrílico). Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención, es posible obtener un ácido poli(acrílico) que tiene un peso molecular M_w de entre 1,000 y 10,000 g/mol y un índice de polidispersidad

PDI de entre 1,5 y 4. Posteriormente es posible neutralizarla fácilmente de forma continua, ya sea en el propio reactor tubular, o en un tubo conectado al reactor, como se ha descrito anteriormente.

5 El peso molecular Mw del ácido poli(acrílico) obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es por ejemplo de entre 1 500 y 10 000 g/mol, o por ejemplo de entre 3 500 y 7 000 g/mol.

El índice de polidispersidad PDI está adecuadamente entre 2 y 3, más adecuadamente entre 2 y 2,6.

10 Por lo tanto, un objeto de la invención es también un procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el monómero es ácido acrílico y el polímero obtenido es ácido poli(acrílico) que tiene un peso molecular Mw de entre 1,000 y 10,000 g/mol y un índice de polidispersidad de entre 1,5 y 4.

15 Un objeto de la invención son también los polímeros aniónicos obtenidos por medio del procedimiento de acuerdo con la invención.

Descripción de los procedimientos de caracterización de los polímeros obtenidos:

20 Peso molecular Mw del polímero:

Tal técnica usa un aparato de cromatografía líquida de la marca Waters™, equipado con un detector. Este detector es un detector de concentración refractométrica de la marca Waters™.

25 Este equipo de cromatografía líquida está equipado con una columna de exclusión de tamaño elegida adecuadamente por el experto en la técnica con el fin de separar los diversos pesos moleculares de los polímeros estudiados. La fase líquida de elución es una fase acuosa ajustada a pH 9 con hidróxido de sodio 1N que contiene 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de trietanolamina y 0,03% de NaN₃.

30 En detalle, de acuerdo con una primera etapa, la solución de polimerización se diluye al 0,9% sobre una base seca en el solvente de disolución SEC, que corresponde a la fase de elución líquida SEC a la que se añade 0,04% de dimetilformamida que actúa como marcador de flujo o estándar interno. A continuación se lleva a cabo la filtración a 0,2 μm. Después se inyectan 100 μl en el aparato de cromatografía (eluyente: una fase acuosa ajustada a pH 9,00 con hidróxido de sodio 1N conteniendo 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de trietanolamina y 0,03% de NaN₃).

40 El aparato de cromatografía líquida contiene una bomba isocrática (Waters™ 515), cuya velocidad de flujo se regula a 0/8 ml/min. El aparato de cromatografía comprende también un horno que comprende en serie el sistema de las siguientes columnas: una precolumna de tipo Waters™ Ultrahydrogel Guard Column que tiene 6 cm de largo y tiene un diámetro interno de 40 mm y una columna lineal de tipo Waters™ Ultrahydrogel que tiene 30 cm de largo y tiene un diámetro interno de 7,8 mm. El sistema de detección, por su parte, está compuesto por un detector refractométrico de tipo Waters™ RI 410. El horno se lleva a una temperatura de 60°C, y el refractómetro se lleva a una temperatura de 45°C.

45 El aparato de cromatografía se calibra usando patrones de polvo de poliacrilato de sodio de varias masas moleculares certificadas por el proveedor: Polymer Standard Service o American Polymer Standards Corporation.

50 Cantidad de monómeros residuales:

55 La cantidad de monómeros residuales se mide de acuerdo con técnicas convencionales, conocidas por el experto en la materia, por ejemplo, cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). En este procedimiento, los componentes constituyentes de la mezcla se separan en una fase estacionaria, y se detecta con un detector UV. Después de la calibración del detector, la cantidad de ácido (met)acrílico residual puede obtenerse, por ejemplo, del área pico correspondiente al compuesto acrílico. Este procedimiento se describe en particular en el manual "Chimie Organique Expérimentale" [Química Orgánica Experimental], de M. Chavanne, A. Julien, G. J. Beaudoin, E. Flamand, 2ª edición, publicado por Modulo, capítulo 18, páginas 271-325.

65 Contenido de sólidos:

La concentración de polímero se mide por desecación, usando procedimientos conocidos por el experto en

la técnica.

Tiempo de residencia:

5

Se puede medir usando un trazador tal como una solución salina. Para ello, para un velocidad de flujo impuesto, se inyecta una solución salina en $t = 0$ y se mide la conductividad y variación en la conductividad, en función del tiempo, a la salida del reactor.

10

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1:

15

Este ejemplo ilustra la polimerización continua de ácido acrílico en un reactor tubular que tiene una longitud $L=20$ m y un diámetro interno $D=15$ mm, equipado con un sistema que puede oscilar a una frecuencia de 0 a 10 Hz con una amplitud de entre 0 y 5 cm. Las oscilaciones se transmiten mecánicamente al fluido presente en el interior del reactor por medio de un pistón deslizante impermeable. En este caso se usa un reactor Ni-Tech®.

20

El ácido acrílico se polimeriza en presencia de un sistema iniciador compuesto de peróxido de hidrógeno, acoplado con sales metálicas y también sulfato de hidroxilamina. Se usa un agente de transferencia para limitar las masas moleculares del ácido poli(acrílico) producido. Es la sal de DPTTC. El contenido final en sólidos de ácido poli(acrílico) es de aproximadamente 35%.

25

Los reactivos se separan en tres depósitos de preparación distintos y se mezclan justo antes de que se introduzcan en el reactor tubular para asegurarse de que la polimerización comience solamente dentro del reactor. Los reactivos de los tres tanques se mezclan usando un mezclador estático (del tipo SMX®) usando tres bombas distintas.

30

Las velocidades de flujo para la introducción de los reactivos en el mezclador estático y, por lo tanto, en el reactor situado corriente abajo son reguladas de tal manera que las masas introducidas sean proporcionales a los valores mencionados en la siguiente tabla:

35

Tabla 1

Tanque 1		Tanque 2, con termostato a 80°C			Tanque 3	
100% AA (kg)	100% sal DPTTC (kg)	Sulfato de Fe (kg)	Sulfato de hidroxilamina (kg)	Agua desmineralizada (kg)	Peróxido de hidrógeno 35% (kg)	Agua desmineralizada (kg)
35	1,5	0,1	0,025	55	4,5	4
AA = ácido acrílico						

40

Las velocidades de flujo de las tres bombas conectadas a los tres depósitos de preparación se modifican entonces proporcionalmente para ajustar el tiempo de residencia en el reactor tubular. El tiempo de residencia se mide visualmente mediante la adición de un trazador coloreado o por medio de un medidor de conductor y una solución salina.

45

El polímero producido de esta manera puede ser recolectado con el fin de evaluar sus características fisicoquímicas. El producto retirado es una solución polimérica acuosa de baja viscosidad.

50

Además de la velocidad de flujo global (resultante de la suma de las velocidades de flujo de las tres bombas), se puede modificar la frecuencia y también la amplitud transmitida por el oscilador. Tan pronto como se modifica uno de estos parámetros, es necesario esperar un tiempo por lo menos igual a cinco veces el tiempo de residencia en el reactor antes de recoger una muestra a la salida del reactor o en un punto de recogida intermedio (esto está en Para conseguir las condiciones estacionarias características de un procedimiento continuo.

55

Para la receta de la tabla 1, un tiempo de residencia en el reactor de aproximadamente cuatro minutos hace posible obtener una velocidad de conversión aceptable. La velocidad de flujo de las tres bombas se fija entonces de modo que la velocidad de flujo global sea cercana a 40 kg por hora.

- 5 Bajo estas condiciones de operación, se modifica la amplitud y la frecuencia de las oscilaciones. En todas las situaciones, se observan exotermia y también un aumento de presión en el reactor. La temperatura máxima observada fue de 150°C y la presión máxima fue de 10 bares.

Caracterización de los polímeros obtenidos:

10

Tabla 2

Frecuencia (Hz)	Amplitud (mm)	Conversión (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IP
1,25	25	94,9	1 925	5 570	2,9
1,25	50	98	2150	5 980	2,8
2,5	12,5	95,2	1 870	5 405	2,9
2,5	25	94,8	1 960	5 485	2,8
2,5	50	92,1	1 790	5 650	3,2
5	25	96,3	1 750	5 040	2,9
5	50	94,8	1 710	5 320	3,1
10	25	95,6	1 800	5 460	3,0
10	50	97,3	1 880	5 190	2,8

No se observó formación de gel.

15

Ejemplo 2:

- 20 Este ejemplo ilustra la polimerización continua de ácido acrílico en un reactor tubular que tiene una longitud L=20 m y un diámetro interno D=5 mm equipado con un sistema que puede oscilar a una frecuencia de 0 a 10 Hz con una amplitud entre 0 y 5 cm. Las oscilaciones se transmiten mecánicamente al fluido presente dentro del reactor usando un pistón deslizante impermeable. En este caso se usa un reactor Ni-Tech®.

- 25 La receta es similar a la usada en el ejemplo 1. El contenido final de sólidos de ácido poli(acrílico) es aproximadamente 35%.

- 30 Las velocidades de flujo para la introducción de los reactivos en la mezcla estática y, por lo tanto, en el reactor situado corriente abajo son reguladas de tal manera que las masas introducidas sean proporcionales a los valores mencionados en la tabla 1, ejemplo 1.

El tiempo de residencia en el reactor se fija en aproximadamente dos minutos y el velocidad de flujo de las tres bombas se fija entonces de modo que el velocidad de flujo global es cercano a 80 kg por hora.

- 35 Bajo estas condiciones de operación, se modifica la amplitud y la frecuencia de las oscilaciones. En todas las situaciones, se observan exotermia y también una presión aumentada en el reactor. La temperatura máxima observada fue de 150°C y la presión máxima fue de 10 bares.

Caracterización de los polímeros obtenidos:

40

Tabla 3

45

Frecuencia (Hz)	Amplitud (mm)	Conversión (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IP
-----------------	---------------	----------------	------------	------------	----

1,25	25	93,1	2 050	6 200	3,0
1,875	25	91,2	1 950	6 450	3,3
2,5	25	93,2	1 840	5 930	3,2
5	25	95,3	1 910	6 030	3,2
10	25	90,7	2 020	6 740	3,3

No se observó la formación de gel.

5

Ejemplo 3:

10 Este ejemplo ilustra la polimerización continua de ácido acrílico en un reactor tubular que tiene una longitud $L=20$ m y un diámetro interno de $D=15$ mm, equipado con un sistema que puede oscilar a una frecuencia de 0 a 10 Hz con una amplitud de entre 0 y 5 cm. Las oscilaciones se transmiten mecánicamente al fluido presente en el interior del reactor por medio de un pistón deslizante impermeable. En este caso se usa un reactor Ni-Tech®.

15 El ácido acrílico se polimeriza en presencia de un sistema iniciador compuesto de persulfato de sodio, acoplado con sales metálicas y también hipofosfito de sodio. Este último actúa tanto como un agente reductor como un agente de transferencia. El contenido final de sólidos de ácido poli(acrílico) es aproximadamente 35%.

20 Los reactivos se separan en tres depósitos de preparación distintos y se mezclan justo antes de que se introduzcan en el reactor tubular para asegurarse de que la polimerización comienza solamente dentro del reactor. Los reactivos de los tres tanques se mezclan usando una mezcla estática (de tipo SMX) usando tres bombas distintas.

25 Las velocidades de flujo para la introducción de los reactivos en el mezclador estático y, por lo tanto, en el reactor situado corriente abajo son reguladas de tal manera que las masas introducidas sean proporcionales a los valores mencionados en la siguiente tabla:

30

Tabla 4

Tanque 1	Tanque 2, con termostato a 80°C			Tanque 3	
100% AA (kg)	Sulfato de hierro (kg)	Hipofosfito de sodio (kg)	Agua desmineralizada (kg)	Persulfato de sodio (kg)	Agua desmineralizada (kg)
35	0,01	6,0	45	4	10

35 Las velocidades de flujo de las tres bombas conectadas a los tres depósitos de preparación se modifican entonces proporcionalmente para ajustar el tiempo de residencia en el reactor tubular. El tiempo de residencia se mide visualmente añadiendo un trazador coloreado o usando un conductómetro y una solución salina.

40 El polímero producido de esta manera puede ser recolectado con el fin de evaluar sus características fisicoquímicas. El producto retirado es una solución polimérica acuosa de baja viscosidad.

45 Además de la velocidad de flujo global (resultante de la suma de las velocidades de flujo de las tres bombas), se puede modificar la frecuencia y también la amplitud transmitida por el oscilador. Tan pronto como se modifica uno de estos parámetros, es necesario esperar un tiempo por lo menos igual a cinco veces el tiempo de residencia en el reactor antes de recoger una muestra a la salida del reactor o en un punto de recolección intermedio (esto siendo con el fin de lograr las condiciones estacionarias

ES 2 802 200 T3

características de un procedimiento continuo).

En todas las situaciones, se observan exotermia y también un aumento de presión en el reactor. La temperatura máxima observada fue de 155°C y la presión máxima fue de aproximadamente 11 bar.

5

Para la receta como se ha descrito anteriormente, un tiempo de residencia en el reactor de aproximadamente tres minutos permite obtener una muy buena tasa de conversión. La velocidad de flujo de las tres bombas se fija entonces de modo que la velocidad de flujo global sea cercana a 60 kg por hora.

10 Bajo estas condiciones de operación, se modifica la amplitud y la frecuencia de las oscilaciones.

Caracterización de los polímeros obtenidos:

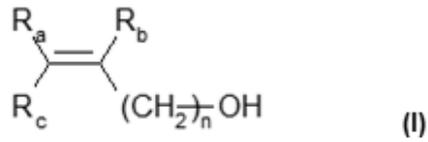
15

Frecuencia (Hz)	Amplitud (mm)	Conversión (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IP
0,625	50	99,1	1 540	4 565	3,0
1,25	25	99,99	1 535	6 040	3,9
1,25	50	99,99	1 445	5 785	4,0
2,5	25	99,6	2 210	8 960	4,1
2,5	50	99,99	1 750	6 780	3,9
5	25	98,9	1 830	6 540	3,6
5	50	99,7	2 150	7 300	3,4
10	5	99,99	2 130	7 650	3,6
10	25	99,99	1 970	6 600	3,4
10	50	97,6	1 630	5 830	3,6

No se observó formación de gel.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción continua de un polímero aniónico, que tiene un contenido de sólidos (SC) de entre 20% y 60% en peso, con respecto al peso total de la fórmula, y un peso molecular Mw inferior a 10,000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión estérica (SEC) como se describe en la descripción, por polimerización radical, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 10 a) proporcionar al menos un monómero elegido de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas, siendo posible neutralizar parcialmente el monómero,
- b) proporcionar agua, opcionalmente agua caliente,
- 15 c) proporcionar al menos un iniciador,
- d) proporcionar opcionalmente al menos un agente de transferencia de cadena,
- 20 e) introducir los componentes de las etapas a), b), c) y d) en un reactor tubular que tiene una longitud LR de al menos 5 m y que comprende al menos una sección tubular de longitud LS y de diámetro interno D tal que LS es al menos 20 veces mayor que D, en el que cada sección tubular comprende, sobre toda su longitud, una pluralidad de deflectores estacionarios, opuestos a la corriente, en forma de arandelas que tienen un diámetro idéntico al diámetro interno de la sección tubular, formando así un fluido en el reactor tubular,
- 25 f) conectar la sección tubular a un dispositivo que permita someter el fluido a un movimiento oscilatorio,
- 30 g) llevar a cabo una reacción de polimerización en el reactor, opcionalmente con un medio de calentamiento que hace posible iniciar la reacción de polimerización, con un tiempo de residencia en el reactor superior a 1 min, el tiempo de residencia, el tamaño de los orificios en los deflectores, su separación y los movimientos del dispositivo siendo seleccionados con el fin de proporcionar, en cualquier punto del reactor, una buena homogeneidad de la mezcla,
- 35 h) obtener el polímero aniónico en solución en agua en la salida del reactor.
2. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque D es inferior a 20 cm, adecuadamente inferior a 15 cm, más adecuadamente inferior o igual a 10 cm.
- 40 3. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los deflectores están separados, regular o irregularmente, por una distancia que va de 1D a 3D.
4. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los deflectores comprenden orificios anulares concéntricos tales que la relación $d2/d1$, en donde d2 es el diámetro externo de la arandela y d1 el diámetro interno de la arandela, oscila entre 1,2 a 5.
- 45 5. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amplitud del movimiento oscilatorio varía de $0,3 \times d2$ a $4 \times d2$ y la frecuencia del movimiento oscilatorio varía de 0,1 a 100 Hz.
- 50 6. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor comprende uno o más dispositivos que permiten proporcionar o descargar calor, permitiendo el control de la temperatura que puede ser diferente de un área a otra.
- 55 7. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el iniciador se introduce en la entrada y/o corriente abajo del reactor, una o más veces.
8. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero se introduce en la entrada y/o corriente abajo del reactor, una o más veces.
- 60 9. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque también se introduce un catalizador a base de sales metálicas solubles en agua, en la entrada y/o corriente abajo del reactor, una o más veces.
- 65 10. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque también se proporcionan uno o más monómeros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo constituido por ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (AMPS), ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, telómeros de ácido acrílico insaturados y los monómeros de la fórmula (I):



en donde:

- 5 - Ra, Rb y Rc representan, independientemente entre sí, H o CH₃,
 - n es un número entero que varía entre 0 y 2.
11. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero es ácido acrílico y el polímero obtenido después de la etapa d) es ácido poli(acrílico)
- 10 que tiene un peso molecular Mw de entre 1,000 y 10,000 g/mol y un índice de polidispersidad de entre 1,5 y 4.
12. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque también se inyecta un agente neutralizante en el reactor, en un área en la que la velocidad de conversión del monómero es superior al 90%.
- 15 13. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor está conectado, en la salida, a un reactor tubular equipado opcionalmente con un dispositivo oscilatorio como el definido anteriormente, a un reactor agitado y/o a una columna de destilación rápida.
- 20

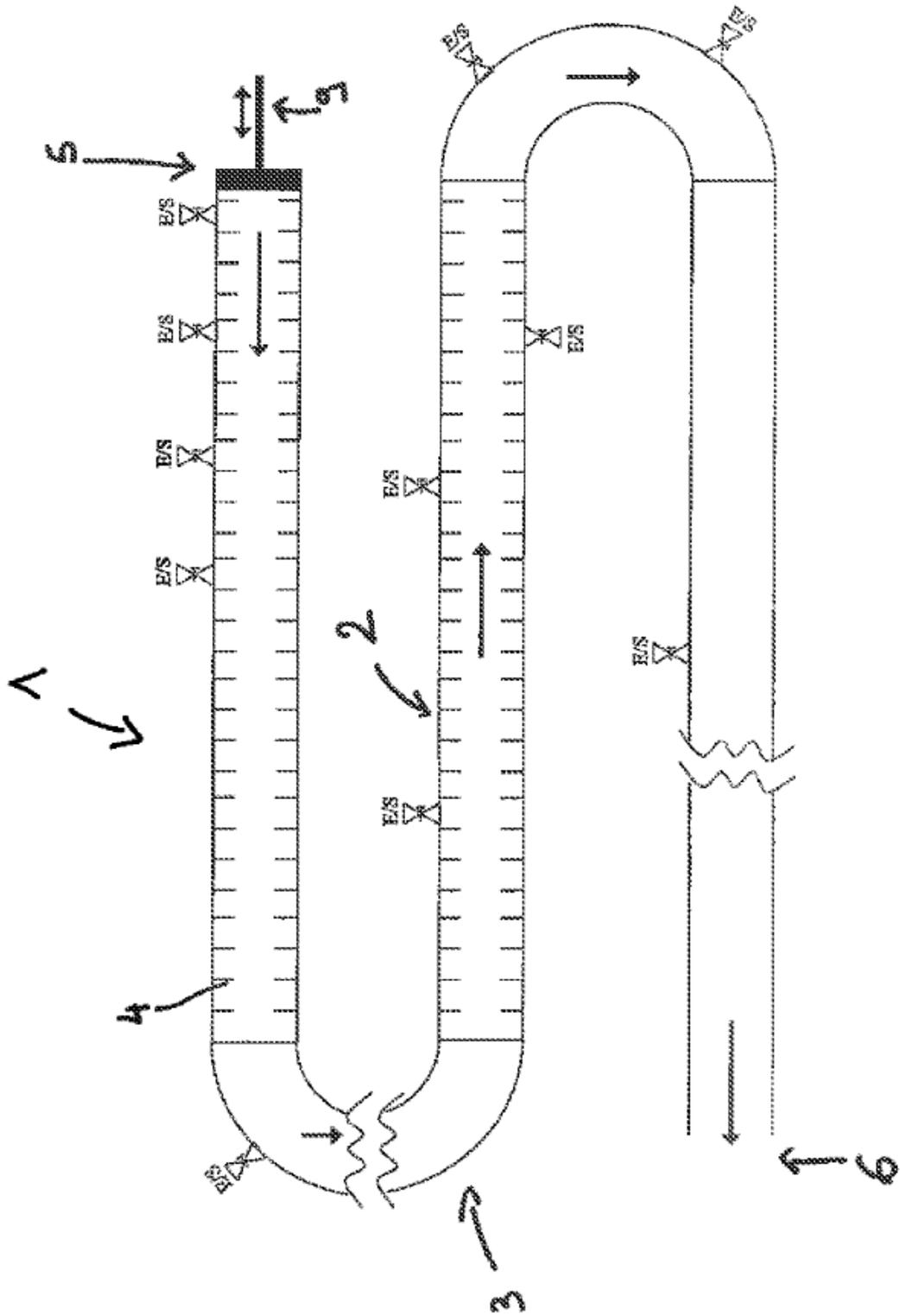


Figura 1

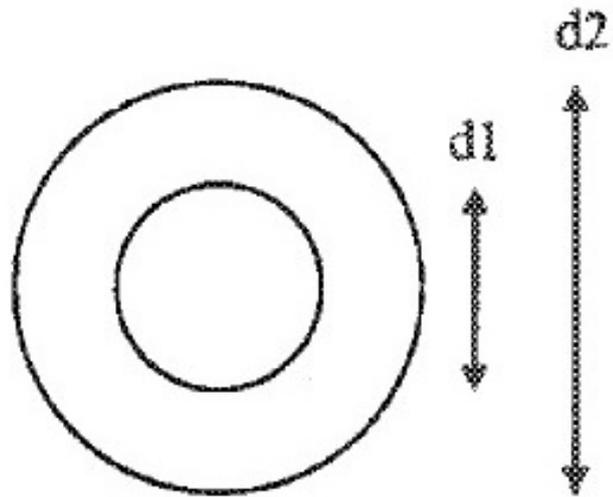


Figura 2