(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 15 352 T2** 2007.05.24

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 409 554 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 15 352.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/03341**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 755 100.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/008460**
(86) PCT-Anmeldetag: **22.07.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **30.01.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.04.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **11.10.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 2/01*** (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0117642 **20.07.2001** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:
Protensive Ltd., Cambridge, GB

(74) Vertreter:
Witte, Weller & Partner, 70178 Stuttgart

(72) Erfinder:
JACHUCK, Roshan Jeet Jee, Newcastle upon Tyne NE15 9XF, GB; Jones, Michael, Royston, Hertfordshire SG8 5QN, GB; Henderson, Ian, Middlesbrough, GB

(54) Bezeichnung: **VERBESSERUNGEN IM ZUSAMMENHANG MIT POLYMERISATIONSREAKTIONEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Verbessern der Kinetik von Polymerisationsreaktionen und insbesondere Verfahren zum Erreichen von hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten und engen Molekulargewichtsverteilungen, vorteilhafterweise selbst bei hohen Molekulargewichten (zum Beispiel bis zu 400.000 oder mehr) und hohen inneren Viskositäten (wie zum Beispiel gegen 1 hin) in Ausgangsmaterialien, die über eine rotierende Oberfläche fließen.

[0002] Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch chemische Polymerisation von verschiedenen Monomerspezien sind im Stand der Technik bekannt. Solche Verfahren tendieren jedoch dazu, entweder Batchverfahren oder kontinuierliche Verfahren zu sein, die häufig in Reaktionsgefäßen mit einem relativ hohen Volumen durchgeführt werden, die ein niedriges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen aufweisen. Dies bedeutet, dass es nur wenig Möglichkeiten der Regelung der präzisen Reaktionskinetik gibt, da der Polymerisationsstart zu verschiedenen Zeiten in verschiedenen Bereichen des Reaktorvolumens stattfinden kann. Auch wenn ein Mischen innerhalb des Reaktionsgefäßes helfen kann, dieses Problem zu reduzieren, kann ein solches Vermischen die Reaktionskinetik noch weiter verkomplizieren. Dies erfolgt aufgrund einer "Rückvermischung", was bedeutet, dass verschiedene Moleküle in Abhängigkeit von Veränderungen in ihrem direkten chemischen und physischen Umfeld innerhalb des Reaktionsgefäßvolumens verschiedene Reaktionsbedingungen erfahren können.

[0003] Um dieses Problem bei Batchverfahren zu lösen, wurden verschiedene "Pfropfenströmungsverfahren" vorgeschlagen, wie beispielsweise Sulzers Rohrreaktor. In einem Pfropfenströmungsverfahren finden die chemischen Reaktionen in einem kleinen und wohldefinierten Pfropfenvolumen statt, und obwohl die chemische Umgebung in und um das Pfropfenvolumen sich im Lauf der Reaktion verändern kann, sind diese Veränderungen kontrollierbar und wiederholbar, wodurch viel größere Steuermöglichkeiten gegenüber der Reaktionskinetik geschaffen werden. Pfropfenströmungsverfahren sind insbesondere für Polymerisationsreaktionen nützlich, da Polymerkettenlängen durch eine genaue Steuerung über die Reaktionszeit und Reaktionsbedingungen in einem gegebenen Pfropfenvolumen geregelt werden können. Dies kann in einer viel engeren Molekulargewichtsverteilung für Polymere resultieren, die auf diese Weise anstatt durch Batchverfahren hergestellt werden. Die zurzeit für Pfropfenströmungsverfahren ausgelegten Reaktoren haben jedoch eine Anzahl von Nachteilen, einschließlich eines niedrigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen, keinen Zug, niedrigen Scherkräften und hohen Druckverlusten bei höheren Umsätzen.

[0004] Es ist aus der GB 328,410 bekannt, einen Pfropfenströmungsreaktor für Polymerisationsreaktionen bereitzustellen; dieser Reaktor weist eine rotierende Scheibe mit einer Oberfläche auf, über die chemische Ausgangsprodukte wandern und gleichzeitig unter Anwendung von UV-Licht eine Polymerisation erfahren können. Diese Referenz aus dem Stand der Technik stellt jedoch keine Lehre zur Verfügung, wie solche Polymerisationsreaktionen geregelt werden können, um enge Molekulargewichtsverteilungen zu erreichen, noch gibt sie eine detaillierte Offenbarung, wie die Verwendung von rotierenden Oberflächen speziell für Polymerisationsreaktionen ausgelegt werden kann.

[0005] Es ist ferner aus der WO 00/48731, deren gesamte Offenbarung hierbei unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen ist, bekannt, einen rotierenden Scheibenreaktor für die Umsetzung eines Substrats in Form einer fluiden Phase durch dynamischen heterogenen Kontakt mit einem festen Mittel bereitzustellen. Diese Referenz offenbart die Verwendung eines rotierenden Scheibenreaktors zum Polymerisieren von Ethen (Ethylen) in Gegenwart einer Beschichtung mit Phillips-Katalysator.

[0006] Weitere rotierende Scheibenreaktoren sind in den gleichzeitig anhängigen Internationalen Anmeldungen des vorliegenden Anmelders, WO 00/48729, WO 00/48732, WO 00/48730 und WO 00/48728 beschrieben, deren gesamte Offenbarung ebenfalls unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen ist.

[0007] Gemäß eines ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines rotierenden Oberflächenreaktors zur Steuerung von bimolekularen Abbruchgeschwindigkeiten in Polymerisationsreaktionen bereitgestellt, wobei chemische Bestandteile durch Überlaufen als dünner Film über eine Oberfläche polymerisiert werden, die um eine Drehachse rotiert, wobei der dünne Film von einem inneren Bereich zu einem äußeren Bereich der Oberfläche strömt, und von dieser abgeworfen wird, und wobei Polymerketten in diesem dünnen Film gebildet werden und wachsen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche derart rotiert wird, dass die Polymerketten dazu veranlasst werden, sich über die Oberfläche in Richtungen, die sich radial von der Drehachse weg erstrecken, zu entknäulen und/oder zu strecken, um somit eine translatorische und/oder seg-

mentweise Diffision von aktiven Polymerketten zu reduzieren und dadurch bimolekulare Abbruchreaktionen zu reduzieren.

[0008] Gemäß eines zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung eines rotierenden Oberflächenreaktors zur Steuerung von Verzweigungen in Polymerisationsreaktionen bereitgestellt, wobei die chemischen Bestandteile dadurch polymerisiert werden, dass diese in einem dünnen Film über eine Oberfläche laufen, die um eine Drehachse rotiert, wobei der dünne Film von einem inneren Bereich zu einem äußeren Bereich der Oberfläche strömt und von dieser abgeworfen wird, und wobei Polymerketten in diesem dünnen Film gebildet werden und wachsen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche so rotiert wird, dass die Polymerketten sich entknäulen und/oder linear und/oder biaxial sich über die Oberfläche strecken, wobei die Drehgeschwindigkeit der Oberfläche so ausgewählt wird, dass präpolymere und/oder monomere Bestandteile veranlasst werden, sich an ein vorbestimmtes Ende der Polymerketten anzuhängen, um dadurch zu einer gesteuerten Kettenverlängerung zu führen.

[0009] Bei niedrigeren Rotationsgeschwindigkeiten, zum Beispiel 10 U/min, auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 360 mm tendieren die wachsenden Polymere dazu, hauptsächlich oder ausschließlich eine entknäulende Wirkung zu erfahren, wobei die streckenden Wirkungen zusätzlich bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten, zum Beispiel 250 U/min, auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 360 mm beobachtet werden.

[0010] Ein bevorzugter Bereich für Rotationsgeschwindigkeiten führt zu Zentrifugalbeschleunigungen auf der Oberfläche im Bereich von 2 g bis 1.000 g einschließlich, wobei jedoch auch höhere oder niedrigere Rotationsgeschwindigkeiten effektiv sein können. Es ist einleuchtend, dass die Umfangsgeschwindigkeit der Oberfläche wichtig ist.

[0011] Es wurde herausgefunden, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung im Vergleich mit traditionellen Batchverfahren zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um zumindest eine, in einigen Fällen um mehrere Größenordnungen) führt.

[0012] Im Allgemeinen werden die Edukte einem Zentralbereich der rotierenden Oberfläche zugeführt, die die Form eines Tellers, einer Vase, eines Konus oder, besonders bevorzugt, die Form einer flachen Scheibe mit optionalen Oberflächenmerkmalen hat, die vorzugsweise eine zentrale Mulde einschließt, die hinterschnitten sein kann. Die Edukte fließen dann über die rotierende Oberfläche zu dem äußeren Rand in Form eines dünnen Films, und die Reaktionsprodukte werden vom Rand der Oberfläche zum Sammeln oder zum Zuführen zu einem weiteren rotierenden Oberflächenreaktor abgeworfen.

[0013] Die Edukte, die dem Zentralbereich der rotierenden Oberfläche zugeführt werden, können Monomere, Präpolymere, Polymerisationsstarter, Polymerzusatzstoffe und Lösemittel einschließen. Alternativ oder zusätzlich dazu können die Edukte zum Beispiel Folgendes einschließen, nämlich einen Katalysator, Sensibilisatoren, Starter und andere Zusatzstoffe, die die Produktivität oder die Qualität des Produkts steigern können, z.B. Benzoylperoxid, Katalysatoren für ionische (einschließlich kationische und anionische) Polymerisation. In einer zurzeit bevorzugten Ausführungsform kann die anfängliche Polymerisation in einem Standard-Reaktionsgefäß stattfinden, um eine Präpolymermischung aus Monomeren zu bilden und/oder um einen vorbestimmten Grad der Polymerumsetzung zu erreichen. Die Präpolymer/Monomer/Starter/Zusatzstoff/Lösemittel- und optional Polymermischung wird dann zum Zentralbereich der rotierenden Oberfläche überführt, wo eine kontinuierliche und gut gesteuerte Polymerisation innerhalb des dünnen Films sich fortsetzt, um eine weitere Polymerisationsumsetzung zu erreichen, wobei die wachsenden Polymerketten über die rotierende Oberfläche gestreckt und/oder entknäult werden. Da die wachsenden Polymerketten gestreckt und/oder entknäult werden, stellen diese einen einfachen Zugang dafür bereit, dass nichtreagiertes Monomer sich der Kette anschließen kann, und dies selbst bei hohen Umsätzen oder Bedingungen hoher Viskosität. In einigen Verfahren können die gestreckten und/oder entknäulten Ketten den Transfer zu einem Startermechanismus fördern, was zu hohen Radikalkonzentrationen führt, die neue Ketten mit ähnlichen kinetischen Kettenlängen starten können. In diesen Verfahren wird zusätzlich zu einem Monomer und/oder Präpolymer ein Radikal benötigt.

[0014] Die anfängliche Polymerisation in einem Standard-Reaktionsgefäß kann einen Grad von Polymerumwandlung von im Wesentlichen null bis zu einem vorbestimmten Wert, zum Beispiel bis 10 % oder auch bis 25 % oder 50 % oder auch höher, zum Beispiel 90 % oder auch 99 %, aufweisen. Alternativ kann die anfängliche Polymerisation einen Grad an Polymerumwandlung von einem relativ niedrigen Wert (d.h. indem eine gewisse Polymerumsetzung bereits stattgefunden hat) bis zu einem relativ hohen Wert (d.h. indem ein hoher Grad an Polymerumwandlung in dem Standard-Reaktionsgefäß stattfindet), aufweisen. In einigen Ausführungsformen

können Präpolymere in dem Standard-Reaktionsgefäß gemischt werden, und diese werden dann der Oberfläche zugeführt, um relativ langkettige Polymere zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann eine Polymermischung, die bereits z.B. 50 % oder 75 % oder selbst 90 % oder 99 % Umsetzung erfahren hat, der Oberfläche zugeführt werden, um eine weitere Umsetzung, zum Beispiel bis zu 95 % oder 99 % oder selbst 99,9 % oder im Wesentlichen 100 %, zu erfahren. Ein beschränkender Faktor im Hinblick auf die Polymerumsetzung auf der Oberfläche ist die Viskosität der Präpolymermischung und/oder der Polymermischung. Im Allgemeinen muss die Mischung fluide genug sein, um sich in gewünschter Weise über die Oberfläche zu verteilen, und es ist verständlich, dass die Scherentzähungseffekte auf der rotierenden Oberfläche es auch relativ viskosen Mischungen ermöglichen, umgewandelt zu werden, was sehr hohe Umsetzungsraten ermöglicht.

[0015] Alternativ kann der Präpolymerisations- und/oder Polymerisationsgrad vor dem Zuführen zu der rotierenden Oberfläche niedrig oder selbst bei im Wesentlichen null gehalten werden. In diesem Fall kann eine Umwandlung von 0 % oder 1 % oder dergleichen bis 90 % oder selbst 99 % in einem einzigen Übergang über die Oberfläche in einer Vielzahl von Übergängen über eine Oberfläche oder in aufeinanderfolgenden Übergängen über verschiedene Oberflächen erreicht werden.

[0016] Im Allgemeinen ist es wünschenswert, für jedes spezielle Polymerisationsverfahren eine Polymermischung und/oder eine Präpolymermischung auszuwählen, die ausgelegt ist, um eine ausgezeichnete oder optimierte Verfahrensflexibilität zu schaffen. Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können die Verarbeitung von Präpolymermischungen von 0 % bis 99,9 % Umsetzung ermöglichen, und/oder können Polymerumsetzungen von im Wesentlichen null bis 80 %, 85 %, 90 %, 99 %, 99,9 % oder mehr auf der rotierenden Oberfläche ermöglichen.

[0017] Außerdem sind das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) von Polymeren, die mittels von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung mit Umsetzungsgraden von bis etwa 80 % oder in einigen Fällen bis etwa 99 % oder mehr im Wesentlichen die gleichen wie die von Polymeren, die in einem gerührten Tankreaktor mit einem Umsetzungsgrad von nur 60 % hergestellt wurden. Dies zeigt, dass die erhöhte Polymerisationsrate, die auf einem rotierenden Oberflächenreaktor erreichbar ist, nicht auf den bekannten Trommsdorff-Norrish-Effekt zurückgeht, bei dem zu erwarten wäre, dass dieser zu einem Anstieg der Polydispersität führt.

[0018] Der vorliegende Anmelder geht davon aus, dass der Anstieg in der Polymerisationsrate im Hinblick auf die rheologischen Konzepte der Scherentzähung und der Dehnströmung zu erklären ist. Auf der Oberfläche eines rotierenden Oberflächenreaktors, der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können dünne, hoch gescherte polymerisierende Filme gebildet werden. Diese Filme, die typischerweise eine durchschnittliche Dicke von 50 bis 300 μm aufweisen (auch wenn Dicken bis zu 1.000 μm oder mehr insbesondere bei hohen Zuführgeschwindigkeiten erwartet werden können), sind mit hohen Mischintensitäten, Schergeschwindigkeiten und Pfropfenströmungseigenschaften verbunden. Es ist verständlich, dass im Allgemeinen die Filmdicke auf der Oberfläche an dem Punkt am größten sein wird, an dem die Edukte zugeführt werden. Zum Beispiel wird in einem typischen Verfahren, in dem die Edukte im Allgemeinen zum Zentrum der Oberfläche zugeführt werden, die Filmdicke am Zentrum am größten sein und sich aufgrund von Zentrifugaleffekten in Richtung des Rands der Oberfläche verjüngen. Anfänglich können die Scherkräfte zu einem Entwirren der vorgeformten inaktiven verknäulten Ketten führen, wodurch eine Reduktion in der Viskosität der Präpolymermischung durch Scherentzähung hervorgerufen wird. Dieser Effekt kann bei höheren Polymerkonzentrationen und Molekulargewichten stärker ausgeprägt sein. Wenn die neuen Polymerketten wachsen, kann davon ausgegangen werden, dass diese einen gewissen Grad an Verlängerung erfahren, wenn der polymerisierende Film unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft, die proportional mit dem Radialabstand zunimmt ($F = \omega^2 r$, wobei ω gleich die Winkelgeschwindigkeit ist), radial nach außen wandert. Es wird ferner davon ausgegangen, dass der Grad an Verlängerung von der Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Oberflächenreaktors abhängt.

[0019] Es wird davon ausgegangen, dass terminierte und verknäulte Polymerketten, die in dem dem rotierenden Oberflächenreaktor zugeführten Präpolymer vorliegen, sich unter den herrschenden Scherkräften und Verlängerungskräften entwirren, wodurch die Viskosität der Präpolymermischung vermindert wird, ein Effekt, der als Scherentzähung bekannt ist. Es wird davon ausgegangen, dass sich ausbreitende Polymerketten radial nach außen ausdehnen und wachsen, mit dem Ergebnis, dass eine translatorische oder segmentweise Diffision von aktiven Ketten und daher bimolekulare Abbruchreaktionen vermindert werden. Auf der anderen Seite werden Monomermoleküle einen verbesserten Zugang zu aktiven, sich ausbreitenden Polymerketten finden, in einer Weise, wie in einem "lebenden Polymer"-System (in dem Hinblick, dass Ausbreitung die einzig stattfindende Reaktion ist). Es wird ferner vermutet, dass das Herabsetzen der Viskosität durch Scherentzähung und die ausgezeichneten Mischungscharakteristika in dem dünnen Film eine wichtige Rolle im Beibehalten ei-

ner hohen Startereffizienz selbst bei mittleren bis hohen Monomerumsetzungen spielen. Somit ist es wahrscheinlich, wenn eine hohe Startrate auf der rotierenden Oberfläche erzeugt und beibehalten werden kann, während ein bimolekularer Abbruch begrenzt ist, dass auf dem rotierenden Oberflächenreaktor nichtstationäre Bedingungen vorherrschen, insbesondere da die Verweilzeit auf der rotierenden Oberfläche vergleichbar ist mit der Zeit, die benötigt wird, einen stationären Zustand zu erreichen (< 5 Sekunden). Es wird davon ausgegangen, dass die kinetischen Kettenlängen der neugebildeten Polymerketten den kinetischen Kettenlängen in der Präpolymermischung sehr ähnlich sind.

[0020] Wenn die neugebildeten Polymerketten verlängert werden und radial wachsen, wird die translatorische Diffusion der aktiven Ketten beschränkt. Eine segmentweise Diffision kann in ähnlicher Weise beeinflusst werden, dies möglicherweise aber zu einem geringeren Grad, da die Kettenenden ausreichend beweglich und zugänglich für andere polymerische Entitäten sein können. Daher ist die Gesamtabbruch-Geschwindigkeitskonstante k_t reduziert. Diese angedeutete Abnahme im Abbruch zwischen entknäulten, verlängerten Polymerketten aufgrund von physikalischen Kräften, die auf rotierende Scheiben wirken, stellt den gegenteiligen Effekt zu dem dar, der von Ludwico und Rosen beobachtet wurde (Ludwico, W.A. & Rosen, S.L., J. Polym. Sci. Chem. Ed., 14, 2121–2134; 1976). Unter Verwendung von Dilatometrie haben letztere herausgefunden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Polymer-Polymer-Wechselwirkung aufgrund eines Schrumpfens der Dimensionen der Polymerknäule fiel. Dementsprechend wurden die Diffisionskontrollwirkungen auf die Abbruchgeschwindigkeit reduziert, mit einem anschließenden Anstieg in k_t.

[0021] Untersuchungen durch den vorliegenden Anmelder deuten an, dass die Bedingungen auf einem rotierenden Oberflächenreaktor zu einer Reduktion von Käfigeffekten beitragen, die normalerweise zu einer niedrigen Startereffizienz führen. Unter dem Scherentzähungseffekt und den hohen Mischintensitäten in einem rotierenden Oberflächenreaktor kann die Effizienz (f) des Starters auf der rotierenden Oberfläche so hoch sein, wie sie beim Start einer Polymerisation in einem gerührten Tankreaktor ist, so dass die Starterrate auf dem rotierenden Oberflächenreaktor ähnlich der ist, die am Beginn der Reaktion erfahren wird. In der physikalischen Umgebung auf der rotierenden Oberfläche sind die radial verlängerten aktiven Polymerketten leicht für Monomermoleküle zugänglich, und in der kurzen Verweilzeit kann die Ausbreitung mit der verglichen werden, die in "lebenden" Systemen, d.h. in solchen, in denen alle Kettenabbruchreaktionen unterdrückt sind, beobachtet wird.

[0022] Die Beobachtung, dass das Molekulargewicht und die Polydispersität des Polymers bei zum Beispiel bis zu 80 % oder 90 % oder 99 % oder selbst bei höheren Umsetzungen (abhängig von der durchgeführten Polymerisation) von einem rotierenden Oberflächenreaktor gegenüber dem, das bei 60 % in einem gerührten Tankreaktor gebildet wird, relativ unverändert ist, zeigt klar den Einfluss der physikalischen Umgebung im rotierenden Oberflächenreaktor im Vergleich zu einem gerührten Tankreaktor. Ein Anstieg der Polymerisationsrate, die im rotierenden Oberflächenreaktor erreichbar ist, ohne dabei das Molekulargewicht oder Polydispersität zu opfern, zeigt, dass der Geleffekt, der normalerweise durch einen unkontrollierten Anstieg der Polymerisationsrate charakterisiert wird (was zu einem Anstieg des Molekulargewichts und einer Verbreiterung des Polydispersitätsindex führt), in dem rotierenden Oberflächenreaktor unterdrückt wird, wobei die sehr kurze Verweilzeit wahrscheinlich eine sehr wichtige Rolle spielt.

[0023] Zurzeit ist die relative Wichtigkeit der Abbruchreaktionen nicht vollständig geklärt. Es scheint, dass der Abbruch durch primäre freie Radikale eine minderbedeutsame Route ist, da sich keine signifikante Veränderung in der Polydispersität ergibt. Ein bimolekularer Abbruch zwischen Ketten bis zu hohen Umsetzungsleveln scheint anzuzeigen, dass ein primärer Radikalabbruch bei Umsetzungen von bis zu 80 % oder 90 % oder 99 % oder selbst bei höheren Umsetzungen (abhängig von der durchgeführten Polymerisation) nur eine minderbedeutende Rolle spielt. Aufgrund der abnehmenden Monomerkonzentration und der relativ hohen Verfügbarkeit von startenden Radikalen wäre in konventionellen Reaktoren zu erwarten, dass Polymere mit niedrigem Molekulargewicht erhalten werden und dass die Polydispersität ansteigt. Die Beobachtung des vorliegenden Anmelders einer unveränderten Polydispersität in einem rotierenden Oberflächenreaktor scheint anzudeuten, dass Polymerketten mit einem Molekulargewicht unter dem kritischen Wert für ein Verknäulen mobil genug sind, um mit den aktiven Enden von verlängerten längeren Ketten bimolekulare Abbruchreaktionen einzugehen. Daher stellt ein kontinuierliches Verfahren, wie dieses auf einem rotierenden Oberflächenreaktor durchgeführt wird, mit reproduzierbaren Polydispersitäten im Bereich von 1,5 bis 2,0 oder 1,0 bis 2,5 oder 1,0 bis 3,0 oder höher (zum Beispiel), selbst bei hohen Umsetzungen einen bedeutenden Fortschritt in der industriellen Herstellung von Polymeren dar, die durch Freie-Radikale-Mechanismen synthetisiert wurden. Enge Polydispersitäten sind jedoch auch für andere Polymerisationsmechanismen, wie Kondensation und ionische (einschließlich kationischer und anionischer) katalysierte Polymerisationen, beobachtet worden. Insbesondere wurde für ionische katalysierte Polymerisationen beobachtet, dass diese sehr enge Polydispersitäten zeigen.

[0024] Ein weiterer Vorteil von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist deren Fähigkeit, Kontrolle über den Grad des Verzweigens in Polymerisationsreaktionen, zum Beispiel durch Manipulieren der chemischen und/oder mechanischen Parameter auszuüben. Ein Verzweigen kann in einigen Anwendungen deutlich reduziert werden oder kann alternativ erhöht oder in anderer Weise kontrolliert werden. In traditionellen Batchverfahren ist das Verzweigen (die Bildung von Polymerseitenketten) eine bedeutsame Eigenschaft bei Umsetzungen von über etwa 70 %. Durch das Kontrollieren des Grades der Kettenverlängerung (linear und/oder biaxial, abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit der rotierenden Oberfläche) werden jedoch Monomer- und/oder Präpolymerbestandteile veranlasst, sich am geeigneten Ende der wachsenden Polymerketten anzuordnen, um so zu einer allgemein stärker kontrollierten Kettenverlängerung zu führen. So hat sich zum Beispiel gezeigt, dass höhere Rotationsgeschwindigkeiten einen höheren Anteil von im Wesentlichen linearem Polymer erzeugen.

[0025] Es wurde gefunden, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung insbesondere für Polymerisationen effektiv ist, die Folgendes einschließen, aber nicht darauf beschränkt sind, nämlich Kondensation, freie Radikal-Polymerisation und ionische Polymerisation.

[0026] Insbesondere im Hinblick auf Kondensationsreaktionen wird die Polymerisation und gegebenenfalls das Entfernen der flüchtigen Bestandteile durch die gesteigerte Massentransfergeschwindigkeit gefördert, die auf den hohen Grad an Vermischung zurückgeht, der in einem dünnen, auf einem rotierenden Oberflächenreaktor gebildeten Eduktfilm erhältlich ist.

[0027] Ein weiterer durch die Ausführungsformen der Erfindung geschaffener Vorteil ist ein verbessertes Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Polymermischung auf der rotierenden Oberfläche. Die Verlängerung der gebildeten Polymerketten über die rotierende Oberfläche, insbesondere in den Randbereichen davon, in denen die wachsenden Polymerketten terminiert sind, scheint bei dem Verdampfen von Styrolmonomerkomponenten (in einem besonderen Beispiel) aus einer Mischung zu fördern, wenn dies bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel über 250°C, durchgeführt wird. Bei diesen erhöhten Temperaturen werden zusätzlich Monomerkomponenten ferner dazu veranlasst, sich den wachsenden Polymerketten anzuschließen, wodurch sowohl ein noch höherer Grad an Umsetzung als auch ein Fördern des Entfernens der flüchtigen Bestandteile erreicht wird.

[0028] Der vorliegende Anmelder hat außergewöhnliche Grade des Entfernens von flüchtigen Bestandteilen mit gewissen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung erreicht, wenn diese auf gewisse Polymerisationen angewendet werden. Es wurde beobachtet, dass die Monomerreste in Polymerprodukten, die durch Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gebildet wurden, in einigen Fällen höchstens 150 ppm und in anderen Fällen höchstens 2 ppm oder höchstens 1 ppm oder selbst höchstens 0,5 ppm oder 0,1 ppm betrugen.

[0029] Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung und um zu zeigen, wie diese in der Realität durchgeführt wird, soll jetzt beispielhaft auf die beiliegenden Zeichnungen Bezug genommen werden, in denen:

[0030] Fig. 1 einen rotierenden Scheibenreaktor in schematischer Form zeigt;

[0031] Fig. 2 ein Diagramm darstellt, das eine Styrolpolymerisation im Batch und an einem rotierenden Scheibenreaktor vergleicht;

[0032] Fig. 3 einen alternativen rotierenden Scheibenreaktor in schematischer Form zeigt;

[0033] Fig. 4 ein Diagramm darstellt, das die kationische Polymerisation von Styrol unter Verwendung von 1,3 Gew.-% BF_3 unter verschiedenen Bedingungen der Temperaturregelung betrifft; und

[0034] Fig. 5 die Auswirkung von Scherkräften auf Polymerknäuel zeigt.

Beispiel 1: Freie Radikale-Polymerisation von Styrol

[0035] Ein rotierender Scheibenreaktor (SDR), wie in Fig. 1 dargestellt, wird aufgebaut, um die Freie-Radikal-Polymerisation von Styrol unter Verwendung eines konventionellen thermischen Starters, in diesem Fall Benzoylperoxid, zu untersuchen.

[0036] Styrol wurde bei 90°C in einem konventionellen gerührten Tankreaktor unter Verwendung von Benzo-

ylperoxid als Radikalstarter polymerisiert. Toluol (10–15 % v/v) wurde zugegeben, um die Viskosität zu reduzieren. Bei 50–60 % Umsetzung wurde die Reaktionsmischung mit der gewünschten Geschwindigkeit (18 bis 54 kg/h) aus einer Stickstoffatmosphäre auf eine genutete Messingscheibe gepumpt, die bei 90°C gehalten und mit Geschwindigkeiten von 400 bis 1.200 U/min rotierte. Eine schematische Darstellung des Reaktoraufbaus ist in Fig. 1 dargestellt, wobei der Reaktor eine genutete Messingscheibe **1** aufweist, die innerhalb eines Gehäuses **3** an einem Antriebsschaft **2** angebracht ist. Die Scheibe **1** ist mit einer Schürze **4** ausgestattet und wird über die Zufuhr **5** mit einer Präpolymermischung versorgt. Eine Polymersammelwanne **6** ist um den Rand der Scheibe **1** an einer inneren Oberfläche des Gehäuses **3** angeordnet, wobei Kühlspulen **7** an einer entsprechenden äußeren Oberfläche des Gehäuses **3** angebracht sind. Das Gehäuse **3** weist ferner Sichtfenster **8** und eine Entlüftungsöffnung **9** auf, die mit einem Kühler (nicht dargestellt) verbunden ist. Die SDR-Zufuhr und Produktproben wurden gesammelt, gequencht und unter Verwendung einer Gelpermeations-Chromatographie (GPC)-Technik auf Konversion, Molekulargewicht und Polydispersität hin analysiert.

[0037] Es wird beobachtet, dass sich die Präpolymermischung über die rotierende Scheibe **1** in Form eines dünnen Films ausbreitet und dass das Produkt vom Rand der Scheibe **1** in die Sammelwanne **6** geworfen wird. Die Analyse zeigte, dass dieses eine hohe Konzentration an Polystyrol aufwies, das eine Polymermolekulargewichts-Polydispersität aufwies, die im Wesentlichen unverändert von der ist, die auf der Präpolymerstufe beobachtet wurde und die bei > 80 % Umsetzung auf der rotierenden Scheibe **1** gefunden wurde.

[0038] Anstiege in der Monomerumsetzung von bis zu etwa 20 % wurden bei einem Übergang über die Oberfläche der Scheibe erreicht (die Resultate sind in Fig. 2 für eine Rotationsgeschwindigkeit von 850 U/min dargestellt), was einer Verweilzeit von etwa 1 bis 5 Sekunden entspricht. Für Proben des Polymers, die aus dem SDR entnommen wurden, wenn der Umsatz etwa 80 % erreicht hatte, wurde herausgefunden, dass diese Molekulargewichte und Polydispersitäten aufweisen, die praktisch identisch zu denen waren, die für das Zufuhrpolymer bei etwa 60 % Umsetzung gefunden wurden. Typischerweise betrug der Polydispersitätsindex (PDI) 1,8 ± 0,2. Die in Fig. 2 dargestellten Prozentsätze sind Umsetzungszunahmen, die im Vergleich mit einem gerührten Tankreaktor mit einem Batchreaktionsprofil, wie dieses durch das kurvenförmige Diagramm in Fig. 2 angezeigt ist, erreicht wurden.

Beispiel 2: Kationische Polymerisation von Styrol

[0039] Fig. 3 zeigt einen alternativen rotierenden Scheibenreaktor einschließlich einer hohlen rotierenden Scheibe **20** mit einem inneren Durchgang **21** für ein Wärmetransferfluid, die an einer Rotationsachse **22** angebracht ist. Die Scheibe **20** ist in einem Gehäuse **23** eingeschlossen, das eine Entlüftungsöffnung **24** aufweist, wobei das Gehäuse ferner mit einem Kühlmantel **25** ausgestattet ist. Ferner sind ein Vorrat an Monomer/Katalysator und eine Zufuhr **27** vorgesehen zum Zuführen der Monomer/Katalysator-Eduktmischung zum zentralen Teil der Oberfläche der Scheibe **20**. Wenn die Scheibe **20** rotiert, wird das Edukt dazu tendieren, sich über die Oberfläche der Scheibe **20** als dünner Film auszubreiten, und das Produkt wird vom Rand der Scheibe **20** zur Sammlung in Reservoirs **28** abgeworfen werden. Ein Inertgas kann im Innenraum des Gehäuses **23** über die Rohrleitungen **29** zugeführt werden.

[0040] Der rotierende Scheibenreaktor (SDR) von Fig. 3 wurde für die kationische Polymerisation von Styrol unter Verwendung eines auf Siliciumdioxid getragenen Lewissäurenkatalysators verwendet. Die dünnen, stark vermischten Filme, die unter dem Zentrifugalfeld der rotierenden Scheibe **20** gebildet werden, sind mit hohen Wärmetransferraten (z.B. U = 4–5 kW/m^{2}K) verbunden. Unter solchen Bedingungen eines gesteigerten Wärmetransfers können hochexothermische und typischerweise unkontrollierbare Reaktionen, wie beispielsweise die kationische Polymerisation von Styrol, selbst bei hohen Betriebstemperaturen unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden, ohne dabei die Polymerisationsrate wesentlich zu beeinträchtigen. Im Vergleich dazu wurden Versuche, den kationischen Mechanismus in konventionellen Batch-Reaktorsystemen zu kontrollieren, um der Polymerisation einen lebenden Charakter zu verleihen, auf Kosten einer reduzierten Polymerisationsrate auf Levels bei oder unter denen von Freie-Radikale-Verfahren durchgeführt. Ferner werden kationische Polymerisationen in konventioneller Weise bei sehr niedrigen Temperaturen (weniger als –70°K) durchgeführt, um die Rate und die Molekulargewichtseigenschaften zu kontrollieren.

[0041] In einem gerührten Batch-Reaktor durchgeführte kationische Polymerisationsreaktionen wurden mit denen verglichen, die in dem SDR von Fig. 3 (mit einer Scheibe mit einem Durchmesser von 10 cm) durchgeführt wurden. Es wurde beobachtet, dass in einem konventionellen gerührten Reaktor, in dem der Wärmetransfer schlecht ist, und in dem es ohne komplizierte Temperaturregelsysteme schwierig ist, die Reaktionstemperatur zu regeln, die höchste Monomerkonzentration, die für eine sichere und kontrollierbare Polymerisation verwendet werden kann, weniger als 20 Gew.-% bei anfänglich Raumtemperatur (siehe Fig. 4) betrug. Im Ver-

gleich können in einem Durchgang auf der rotierenden Scheibe **20** bei 40°C Monomerkonzentrationen von bis zu 75 % verwendet werden, was im Wesentlichen eine isothermische Polymerisation mit einem Polymer ergibt, das eine höhere MN und eine niedrigere Polydispersität aufwies als die, die bei etwa 20 Gew.-% in einem gerührten Batch-Reaktor gebildet wurde (Tabelle 1). Die signifikante Verminderung in der Verwendung von Lösemitteln im SDR hat außerdem offensichtlich Vorteile für die Umwelt.

[0042] Die zusätzliche Flexibilität von kurzen (1–5 Sekunden oder weniger) und regelbaren Verweilzeiten im SDR ist wichtig, um eine Kontrolle von solchen sehr schnellen Reaktionen selbst bei hohen Betriebstemperaturen zu erreichen. Somit sind in dem SDR bei 40°C eine höhere durchschnittliche Polymerisationsgeschwindigkeit und höhere Molekulargewichte erreichbar als in einem gekühlten Batch-Reaktor bei 16,7°C unter Verwendung von 49 Gew.-% Styrol in 1,2-Dichlorethan (Tabelle 1). Dies scheint anzudeuten, dass die Orientierung der wachsenden Ketten unter dem zentrifugalen Feld dazu führt, dass in dem dünnen SDR-Film selbst bei 40°C weniger Transferreaktionen stattfinden, wodurch der Abbruch unterdrückt wird.

[0043] Vorzugsweise kann die SDR-Produktumsetzung in einem einzigen Durchgang durch Verwendung einer Scheibe mit größerem Durchmesser oder unter Verwendung eines Mehrfachdurchgangssystems erhöht werden. Umsetzungsraten von bis zu 99 % oder mehr können mit einem einzigen Durchgang der Scheibe **20** erreicht werden. Ferner ist es möglich, den getragenen Katalysator an der Scheibenoberfläche zu befestigen, um eine für die Umwelt wünschenswertere Polymerisationsroute zu schaffen.

Tabelle 1. Kationische Polymerisation im Batch und SDR unter Verwendung von 1,3 Gew.-% BF_3, das in DCE suspendiert ist

Reaktor-typ	*[Styrol] % w/w*	*Reaktions-temp. (°C)*	*Verweil-zeit (sec)*	*Umsetzung (%)*	*Mw*	*Mn*	*PDI*
Batch	18	32	300	15	30600	17747	1,724
Batch	49	75,7	300	88	13970	4254	3,284
Batch	49	16,7	360	4,1	22005	14902	1,477
SDR	49	40	0,7	2,6	45593	31043	1,469
SDR	75	40	0,6	2,4	28910	21103	1,370

[0044] Fig. 5 zeigt die Wirkung von Scherkräften auf verknäulte Polymerknäule **10**, die in einem Scherkraftfeld zu entknäulten, verlängerten Polymerketten werden.

[0045] Während der Herstellung der Präpolymermischung in einem standardgerührten Reaktionsgefäß hängt die augenblickliche Polydispersität von der Art des Abbruchs ab und liegt üblicherweise zwischen etwa 1,5 für Kombination und etwa 2 für Disproportionierung, aber das Verhältnis des Molekulargewichtszahlenmittels zur massengemittelten Molekülmasse (MN/MW) ist temperaturabhängig und tendiert dazu, sich bei sehr hohen Umsetzungen zu verbreitern. Ein weiteres Problem liegt in der starken Abnahme der Startereffizienz, was zu einer beträchtlichen Verminderung der Polymerisationsrate bei sehr hohen Umsetzungen führt (Russell, G T et al.; Macromolecules, 21, 214102148 (1988)).

[0046] Zusätzlich zu diesem Problem existiert ein Punkt in der Polymerisation, an dem der Abbruch diffusionskontrolliert wird und bimolekulare Reaktionen zwischen wachsenden Molekularketten so eingeschränkt sind, dass eine weitere Polymerisation durch Hinzufügen von Monomermolekülen erfolgt. Dies kann zu unkontrollierbaren exthermischen Reaktionen führen und wurde als ein Grund von schweren Explosionen genannt (Sandler, S R; Karo, W; Polymer Synthesis Band 1, 2. Auflage; Academic Press (1992) S. 331 und darin zitierte Referenzen), aber unter Verwendung von kontinuierlichen Zufuhrreaktoren, die mit hohen Massenanteilen von Polymer betrieben werden können, kann der Grad der Polymerproduktion durch Beibehalten dieser Bedingungen in diesem Regime gesteigert werden (Lau, W et al.; Macromolecules, 20, 457 (1987)), was als Selbstbeschleuniger- oder Trommsdorff-Norrish-Effekt bekannt ist.

[0047] Experimente, die vom vorliegenden Anmelder an einem rotierenden Scheibenreaktor durchgeführt wurden, zeigen an, dass die Startereffizienz vom Beginn der Präpolymerstufe virtuell unverändert ist und dass daher mehr Primärradikal-Monomerbegegnungen in der Poly(styrol)-Styrolmischung vorkommen. Dies führt zur Bildung von Polymerketten, die ähnliche kinetische Kettenlängen aufweisen, wie die, die zuerst gebildet wurden. Die gesteigerte Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Polymerisation im Batch-Verfahren bei gleichen Umsetzungsleveln kann auf die Verlängerung der Polymerketten in dem Scherkraftfeld zurückge-

führt werden, das auf der rotierenden Oberfläche existiert, wodurch das Verknäulen von Polymerketten, die jenseits ihrer kritischen Länge für ein Verknäulen sind, und Verbessern der Styrolmoleküladdition durch verbessertes Vermischen zurückgeführt werden. Da die Polymerfragmente alle mit hoher Geschwindigkeit (zum Beispiel mit mehr als 10 cm/sec) und unter hohen Zentrifugalkräften nach außen fließen, wird eine Verminderung der bimolekularen Abbruchgeschwindigkeit erwartet, die wiederum zu einer Beibehaltung des PDI (Polydispersitätsindex) führt.

[0048] Die zuvor genannte Analyse deutet an, dass ein in der vorliegenden Erfindung verwendeter rotierender Reaktor für höherviskose Präpolymerzufuhr deutlich bessere Leistungen erbringen sollte, und dieses wurde durch den vorliegenden Anmelder in Experimenten gezeigt, in denen die Umsetzungsrate des zugeführten Präpolymers von 25 % auf 60 % angehoben wurde. Auf Basis dieser Ergebnisse ist zu erwarten, dass die Polymerisation im Batch-Verfahren von Styrol bei mittleren Umsetzungen (z.B. 25 %) auf einer rotierenden Oberfläche bei hohen (z.B. 80 %) bis sehr hohen (z.B. 99 %) Umsetzungen im Wesentlichen dupliziert werden kann. Das Scherkraftfeld in dieser Umgebung in Kombination mit ausgezeichneten Mischungseigenschaften innerhalb des dünnen Films auf der rotierenden Oberfläche scheint die Probleme, die traditionell mit hohen Umsetzungspolymerisationen verbunden sind, zu lösen.

[0049] Die Zunahme in der Polymerisationsrate, die auf der rotierenden Oberfläche beobachtet wird, in Kombination mit fast unveränderten Molekulargewichten und Polydispersitäten (im Vergleich zu Standard-Batch-Verfahren) deutet an, dass mehr Polymerketten der gleichen genetischen Kettenlänge an der rotierenden Oberfläche gebildet werden, als in der Präpolymerreaktion gebildet werden. Mit anderen Worten ist davon auszugehen, dass die Abbruchskinetik jetzt durch Kombination anstatt, wie dieses bisher vermutet wurde, durch eine primäre Radikalreaktion erfolgt. Wenn letzterer Weg hauptsächlich erfolgen würde, wären ein Anstieg in der Polydispersität und niedrigere Molekulargewichtsdurchschnitte (etwa halb so viel) im Vergleich zu denen, die in dem zugeführten Präpolymer gefunden werden, zu erwarten. Es scheint, dass die Addition von Monomermolekülen an Polymerradikale in einem höherviskosen System gesteigert wird, wenn dieses den Bedingungen ausgesetzt wird, die auf einer rotierenden Oberfläche herrschen.

[0050] Zusammenfassend ist zu sagen, dass die vorliegende Erfindung deutliche Verbesserungen der Polymerisationsrate auf einfache Weise gegenüber Standard-Reaktoren mit kontinuierlicher Zufuhr (Lau, W et al.; Macromolecules, 20, 457 (1987)) oder der neueren Verwendung von thermischen Polymerisationen unter Verwendung von Nitroxyl-Mediation, einem Verfahren, das hohe Temperaturen (> 125°C) und lange Reaktionszeiten (> 20 Stunden) benötigt (Davenport, W et al; Macromolecules, 30, 1929–34 (1997)), zu ermöglichen scheint.

[0051] Die durch den vorliegenden Anmelder erhaltenen Ergebnisse scheinen zu zeigen, dass es möglich ist, eine Beschleunigung der Polymerisation von Styrol auszulösen, ohne das Molekulargewicht oder die Polydispersität zu beeinträchtigen, und zwar durch Durchführen der Polymerisation in einem rotierenden Scheibenreaktor. Die Verbesserung der Geschwindigkeit wird auf eine sichere und kontrollierbare Weise erreicht, im scharfen Gegensatz zur Selbstbeschleunigung, die in konventionellen Reaktoren beobachtet wird.

[0052] Die Verwendung von kontinuierlichen Zuführreaktoren mit hohen Massenanteilen von Polymer ist eine industrielle Technik zum Durchführen von Freie-Radikale-Polymerisationen im Trommsdorff-Norrish-Bereich auf kontrollierbare Weise (Russell, G. T. et al., Macromolecules, 21:2133; 1988). Ein Beispiel für diesen Ansatz wurde von Lau et al. berichtet. Auf Basis der vorläufigen Ergebnisse, die durch den vorliegenden Anmelder erhalten wurden, wird davon ausgegangen, dass ein kontinuierlicher Prozess, wie einer, der mit einem rotierenden Scheibenreaktor verbunden ist, einen deutlichen Fortschritt in der industriellen Herstellung von Polymeren darstellen würde, die Polydispersitäten aufweisen, die nahe am theoretischen Limit liegen, und zwar auf kontrollierte und reproduzierbare Weise. Es wird davon ausgegangen, dass diese Technologie Möglichkeiten bereitstellt, nachhaltige Polymerverfahren unter Verwendung der Konzepte der Verfahrensintensifikation zu entwickeln.

[0053] Die bevorzugten Merkmale der Erfindung sind auf alle Aspekte der Erfindung anwendbar und können in jeder möglichen Kombination verwendet werden.

[0054] In der Beschreibung und den Ansprüchen dieser Beschreibung bedeuten die Wörter "aufweisen" und "enthalten" und Abwandlungen dieser Wörter, zum Beispiel "aufweisend" und "aufweist", "einschließend, aber nicht beschränkt auf", und diese sind nicht gedacht, andere Bestandteile, ganze Zahlen, Reste, Zusatzstoffe oder Schritte auszuschließen (und tun dieses auch nicht).

Patentansprüche

1. Verwendung eines rotierenden Oberflächenreaktors zur Steuerung bimolekularer Abbruchreaktionen in Polymerisationsreaktionen, in dem chemische Bestandteile dadurch polymerisiert werden (unter Bezugnahme auf Fig. 1), dass diese in einem dünnen Film über eine Oberfläche (**1**) laufen, die um eine Drehachse (**2**) rotiert, wobei der dünne Film von einem inneren Bereich zu einem äußeren Bereich der Oberfläche (**1**) strömt und von dieser abgeworfen wird, und wobei Polymerketten (**10**, **11**) in dem dünnen Film ausgebildet werden und wachsen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche (**1**) derart gedreht wird, dass die Polymerketten (**10**, **11**) dazu veranlasst werden, sich über die Oberfläche (**1**) in Richtungen, die sich radial von der Drehachse weg erstrecken, zu entknäulen und/oder zu strecken, um somit eine translatorische und/oder segmentweise Diffision von aktiven Polymerketten (**10**, **11**) zu reduzieren und dadurch bimolekulare Abbruchreaktionen zu reduzieren.

2. Verwendung eines rotierenden Oberflächenreaktors zur Steuerung von Verzweigungen in Polymerisationsreaktionen, wobei die chemischen Bestandteile dadurch polymerisiert werden (unter Bezugnahme auf Fig. 1), dass diese in einem dünnen Film über eine Oberfläche (**1**) laufen, die um eine Drehachse (**2**) rotiert, wobei der dünne Film von einem inneren Bereich zu einem äußeren Bereich der Oberfläche strömt und von dieser abgeworfen wird, und wobei Polymerketten (**10**, **11**) in dem dünnen Film ausgebildet werden und wachsen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche (**1**) derart gedreht wird, dass die Polymerketten (**10**, **11**) dazu veranlasst werden, sich zu entknäulen und/oder linear und/oder biaxial über die Oberfläche (**1**) zu strecken, wobei die Drehgeschwindigkeit der Oberfläche (**1**) so ausgewählt wird, dass präpolymere und/oder monomere Bestandteile dazu veranlasst werden, sich untereinander an einem vorbestimmten Ende der Polymerketten (**10**, **11**) aneinander zu fügen, um dadurch zu einer gesteuerten Kettenverlängerung zu führen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Oberfläche (**1**) mit einer Geschwindigkeit gedreht wird, die ausreichend ist, um eine Zentrifugalbeschleunigung von 2g bis 1000g einschließlich zu erzeugen.

4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die Polymerisation zumindest 80 % Umsetzung erreicht.

5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei die Polymerisation zumindest 85 % Umsetzung erreicht.

6. Verwendung nach Anspruch 4, wobei die Polymerisation zumindest 90 % Umsetzung erreicht.

7. Verwendung nach Anspruch 4, wobei die Polymerisation zumindest 99 % Umsetzung erreicht.

8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der Bestandteile, die in dem dünnen Film enthaltenen sind und von dem äußeren Bereich der Oberfläche (**1**) abgeworfen werden, dem inneren Bereich der Oberfläche (**1**) zurückgeführt werden oder einem inneren Bereich einer weiteren rotierenden Oberfläche (**1**) als zugeführtes Material überbracht werden.

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der dünne Film eine durchschnittliche Dicke von 50 bis 300 mm aufweist.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der dünne Film eine durchschnittliche Dicke von 10 bis 300 mm aufweist.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der dünne Film eine durchschnittliche Dicke von 10 bis 100 mm aufweist.

12. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein durch die Verwendung erzeugtes Polymer einen Polydispersitätsindex im Bereich von 1,0 bis 2,5 einschließlich aufweist.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei ein durch die Verwendung erzeugtes Polymer einen Polydispersitätsindex im Bereich von 1,5 bis 2,0 einschließlich aufweist.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das durch die Verwendung erzeugte Polymer einen Polydispersitätsindex im Bereich von 1,0 bis 3,0 einschließlich aufweist.

15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei rückständige monomere Bestandteile von der Oberfläche (**1**) abgedampft werden.

16. Verwendung nach Anspruch 15, wobei rückständige monomere Bestandteile in dem Polymerprodukt, das von dem Rand der Oberfläche (**1**) abgeworfen wird, eine Konzentration von nicht größer als 150 ppm aufweisen.

17. Verwendung nach Anspruch 16, wobei rückständige monomere Bestandteile in dem Polymerprodukt, das von dem Rand der Oberfläche (**1**) abgeworfen wird, eine Konzentration von nicht größer als 2 ppm aufweisen.

18. Verwendung nach Anspruch 16, wobei rückständige monomere Bestandteile in dem Polymerprodukt, das von dem Rand der Oberfläche (**1**) abgeworfen wird, eine Konzentration von nicht größer als 1 ppm aufweisen.

19. Verwendung nach Anspruch 1 oder jeglichem davon abhängigen Anspruch, wobei das Verzweigen der wachsenden Polymerketten (**10**, **11**) durch Variation von chemischen oder mechanischen Prozessparametern gesteuert wird.

20. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die bestimmten chemischen Bestandteile eine Präpolymermischung einschließen.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei die bestimmten Bestandteile Monomere mit optionalen Zusätzen einschließen.

22. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation eine Kondensationspolymerisation ist.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Polymerisation eine radikalische Polymerisation ist.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Polymerisation eine ionische Polymerisation ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

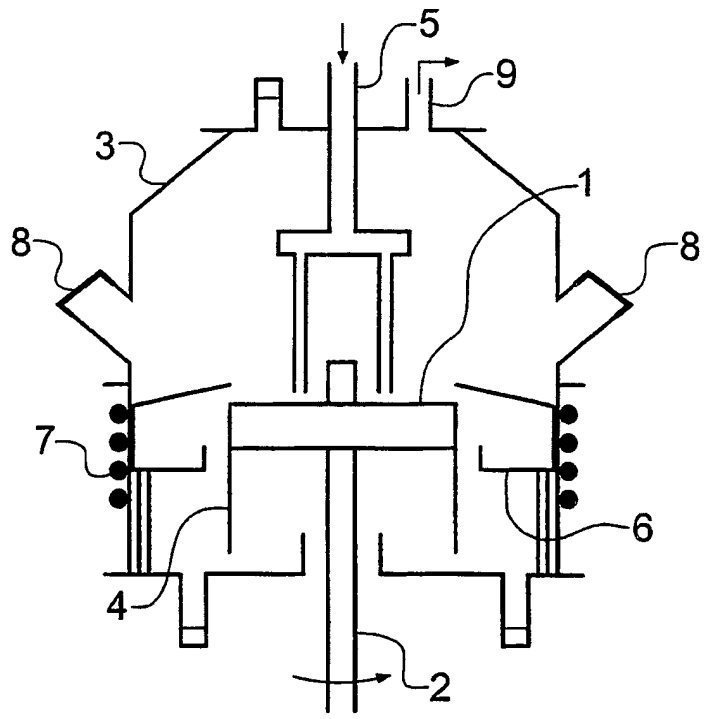


Fig. 1

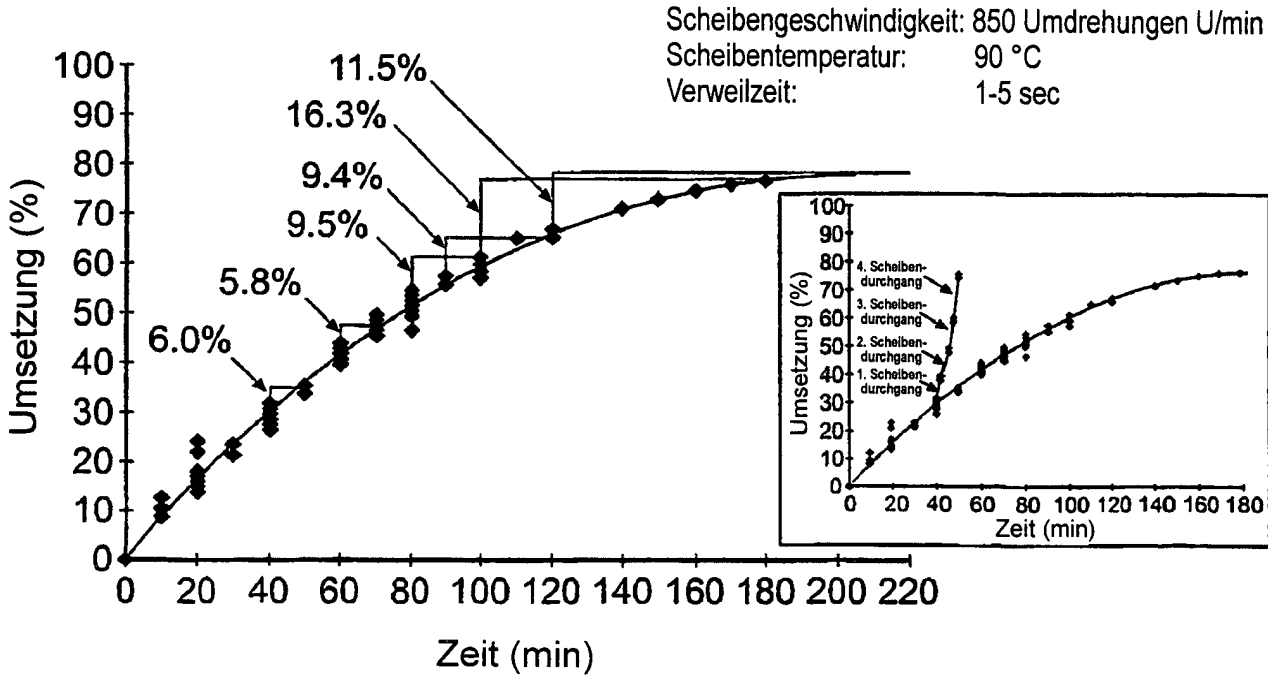


Fig. 2

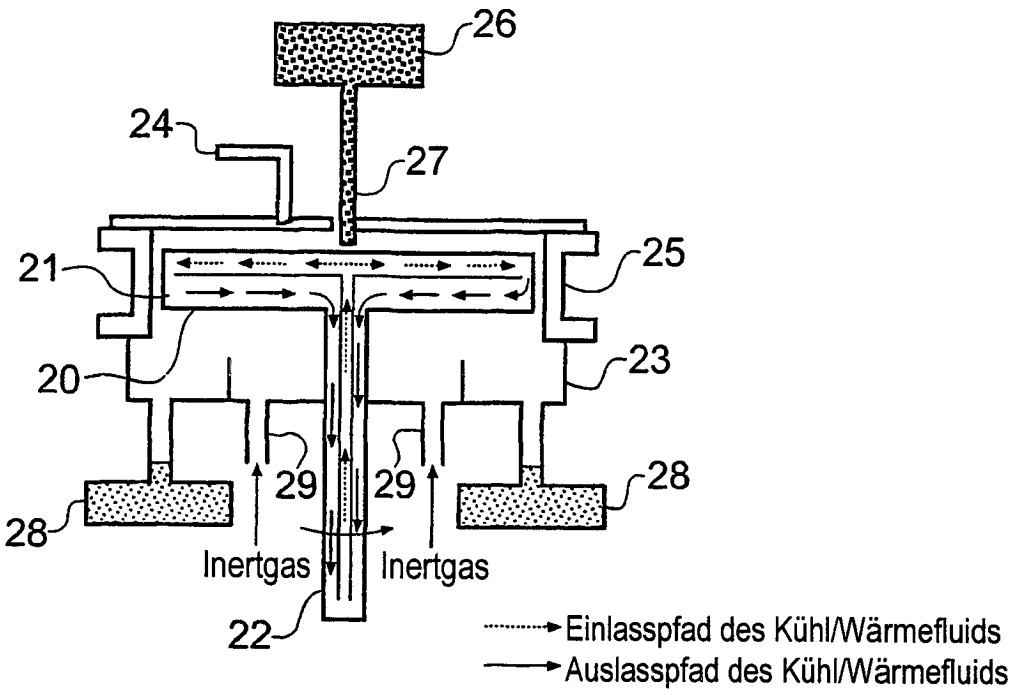

26
24
27
21
25
20
23
29
29
28
28
Inertgas
Inertgas
22
Einlasspfad des Kühl/Wärmefluids
Auslasspfad des Kühl/Wärmefluids

Fig. 3

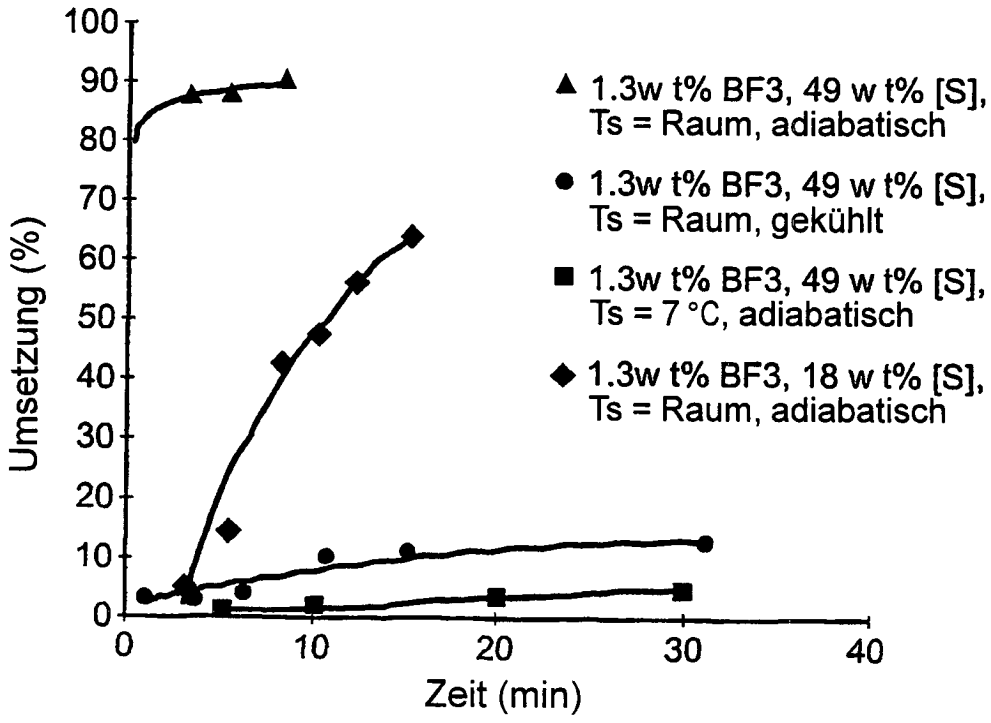

Umsetzung (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
Zeit (min)
1.3w t% BF3, 49 w t% [S], Ts = Raum, adiabatisch
1.3w t% BF3, 49 w t% [S], Ts = Raum, gekühlt
1.3w t% BF3, 49 w t% [S], Ts = 7 °C, adiabatisch
1.3w t% BF3, 18 w t% [S], Ts = Raum, adiabatisch

Fig. 4

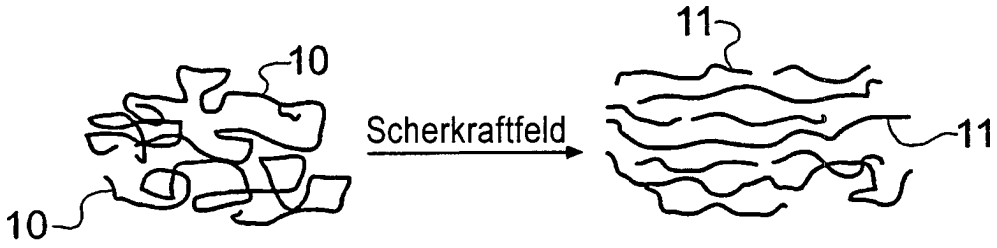


Fig. 5