



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 256**

51 Int. Cl.:
C08F 20/14 (2006.01)
C08F 2/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04711366 .7**
96 Fecha de presentación : **16.02.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1592718**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

54 Título: **Procedimiento para realizar una polimerización de masas.**

30 Prioridad: **14.02.2003 DE 103 06 613**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.12.2010

73 Titular/es: **LIST HOLDING AG.**
Berstelstrasse 24
4422 Arisdorf, CH

72 Inventor/es: **Fleury, Pierre-Alain**

74 Agente: **Arpe Fernández, Manuel**

ES 2 349 256 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

El presente invento se refiere a un procedimiento para la realización de una polimerización de masas de monómeros y/o pre-polímeros, los cuales son solubles en su polímero, al menos parcialmente, especialmente masas de metacrilato de metilo (MMA), en cuyo caso a un mezclador-amasador se añade al menos un monómero o pre-polímero.

La polimerización dentro de un reactor-amasador con o sin disolvente también se ha investigado y ha sido representada en la DE 10140217.1 / EP 10122571.7.

Con el término polimerización se entiende la transición de compuestos de bajo peso molecular (monómeros, oligómeros) a compuestos de alto peso molecular (polímeros, macromoléculas, polimerizados). En su caso, la fabricación industrial de polímeros puede ocurrir bajo condiciones heterogéneas u homogéneas. Las reacciones heterogéneas comprenden la polimerización en suspensión/emulsión, las reacciones con precipitaciones y los procedimientos de lecho fijo.

Los procedimientos de polimerización en suspensión/emulsión se realizan normalmente en tanques de agitación (donde la viscosidad es baja). Pero son necesarias grandes cantidades de agua y diferentes aditivos para conseguir la segregación/heterogeneidad.

La polimerización por precipitación tiene lugar frecuentemente por medio de la utilización de una separación termodinámica del polímero de su monómero y/o un disolvente. El requisito para ello es que el polímero sea insoluble en el monómero, o bien en el disolvente. En el caso de una fabricación de este tipo se produce la precipitación del polímero.

El procedimiento de lecho fijo continuo funciona con retro-mezcla. El polímero que ya reaccionó se retro-mezcla de

vuelta en la dirección de la dosificación. Esto resulta entonces en una mezcla heterogénea entre una dosificación líquida y el producto terminado (polimerizado). El resultado es una masa heterogénea de polímero en forma de gránulos, en la cual el monómero líquido o el pre-polímero polimerizan alrededor de las partículas sólidas, en cuyo caso estas partículas sólidas ya han sido polimerizadas.

Con la polimerización de masa homogénea se entiende que el polímero forma una solución homogénea dentro de su monómero. El cumplimiento de la primera condición conlleva que el polímero sea altamente soluble en su monómero. Un sistema de polimerización definido homogéneo de este tipo también puede funcionar con el procedimiento de lecho fijo anteriormente mencionado, con la consecuencia de que el procedimiento de polimerización en este caso se produce de forma heterogénea, porque el monómero o polímero añadido de forma dosificada no tiene tiempo de disolver completamente a su polímero retro-mezclado en forma de granulados. El condicionante en este caso es la difusión del monómero dentro de las partículas de polímero.

Durante la polimerización homogénea de la masa de metacrilato de metilo (MMA) con una elevada tasa de transformación de monómeros, el polímero forma una masa de polímero sólida y altamente viscosa, la cual puede bloquear o parar cualquier reactor convencionalmente funcionando (por ejemplo el CSTR, o reactor de tipo tanque con agitación continua).

Con el fin de superar estos problemas de mezcla (las limitaciones en la transferencia del calor y del material conducen a un sobrecalentamiento local y a la segregación de la concentración), los cuales están relacionados con la masa de polímero de elevada viscosidad, se propusieron diferentes posibilidades de procedimientos en el estado actual de la tecnología para la polimerización homogénea de MMA. Entre estas posibilidades disponibles para su utilización se

encuentran:

- 5 a) La polimerización con una alta tasa de transformación de monómeros, realizada con altas temperaturas, con el fin de reducir la viscosidad de la fundición. Sin embargo, algunas parámetros como la temperatura máxima ("ceiling temperature", con la cual se consigue un equilibrio entre polimerización y despolimerización), pueden influir sobre esta posibilidad (Fleury P.-A., Meyer T., Renken A., Dechema (1992), Band 127, VCH, "Methyl methacrylate polymerisation in a tubular reactor: product quality and reactor behavior"). La empresa Sulzer Chemtec, por ejemplo, ha desarrollado una polimerización continua homogénea de estireno y MMA (metacrilato de metilo) dentro de un reactor de circuito con elementos mezcladores estáticos. Este procedimiento requiere altas temperaturas ($\gg T_g$, muy por encima de la temperatura de transición vítrea), con el fin de mantener baja la viscosidad de la masa reactiva y de este modo evitar revestimientos en las paredes del reactor y de los elementos mezcladores. Pero la utilización de temperaturas tan elevadas conlleva efectos secundarios no deseados, como por ejemplo la formación de oligómeros o la despolimerización. En el caso del estireno estos efectos secundarios no son problemáticos; pero para el MMA la despolimerización empieza ya con 155°C (razón por la cual harán falta estabilizadores).
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30 b) Dilución de la mezcla de polimerización con una gran cantidad de una fase líquida, inerte (disolvente), la cual evita la solidificación de la masa reactiva para la polimerización con tasas elevadas de transformación de monómeros y con temperaturas bajas/medias (cerca de la T_g). La desventaja de este procedimiento es la necesidad de prever un proceso de separación costoso con el tratamiento/recuperación del disolvente. Más allá de
- 35

esto la utilización de disolventes da como resultado tanto un peso molecular disminuido como una reducida velocidad de polimerización. En lo que respecta a la calidad del producto, a los fabricantes de PMMA no les agrada la presencia de disolventes.

5 c) La polimerización dentro de un CSTR (reactor de tipo tanque con agitación continua) sin disolvente con una temperatura media (cerca del Tg) hasta una tasa máxima de transformación de monómeros del 50 al 60%. La
10 transformación de monómeros está limitada con el fin de evitar una reacción "run-away", en la cual el efecto "Trommsdorff" causa problemas de estabilidad dentro de un reactor de ebullición convencionalmente mezclado. Las elevadas cantidades de monómero no reaccionado tienen
15 que ser separadas del PMMA y recicladas en un extrusionador. Este es el procedimiento de fabricación convencional.

El objetivo del presente invento es ofrecer una polimerización de masa, especialmente de MMA, en la fase
20 concentrada (con elevada tasa de transformación de monómero y con bajas temperaturas), en cuyo caso se utilizará un reactor-amasador con el fin de superar los problemas de mezcla anteriormente discutidos (limitaciones de la transferencia de calor y material conducen a un
25 sobrecalentamiento local y a una segregación de la concentración). La baja temperatura de polimerización es una garantía para nuevas recetas, las cuales tienen como resultado las óptimas propiedades del producto.

La consecución de dicho objetivo conlleva que la
30 polimerización de masa se realice sin disolvente por debajo de la temperatura de transición vítrea en el caso de polímeros amorfos, o bien por debajo del punto de fundición en el caso de polímeros cristalinos.

En un ejemplo de ejecución preferido se puede añadir un
35 iniciador/catalizador, de forma dosificada, al reactor con el

monómero o el pre-polímero. El iniciador puede ser previamente mezclado con el monómero o con el polímero o puede ser añadido individualmente de forma dosificada.

5 Las cinemáticas amasadoras del reactor-amasador resultan en una auto-limpieza de las superficies, la cual reduce o evita zonas muertas y permite un transporte axial de la masa polimerizada altamente viscosa a lo largo del reactor continuo.

10 Para la realización del procedimiento conforme al invento se utilizan preferiblemente reactores-amasadores de doble eje, tal y como han sido representados en la DE 19940521 A1 / DE 10150900.6 ó en la DE 4118884 A1 / EP 0853491. Estos reactores tienen la ventaja de que disponen de un gran conducto para el vapor con el fin de refrigerar por
15 evaporación, y así poder evacuar el calor de reacción y la energía amasadora que se genera hasta el punto de granulación.

Los reactores-amasadores están optimizados en lo que respecta a la auto-limpieza y la evitación de zonas muertas.
20 Además, se ha elegido la forma de las barras-amasadoras con el objetivo de que al engranar recíprocamente las barras-amasadoras o bien las barras mezcladoras no aparezcan zonas de compresión. De este modo la granulación de la masa homogénea del polímero puede ser realizada sin sobre-
25 calentamiento local, causado por un exceso de energía amasadora y el efecto de moler (lo cual produce también partículas finas no deseadas).

Todo el procedimiento debe proceder de forma continua. En este caso tiene lugar un transporte axial dirigido de la masa
30 pastosa. Para ello se pueden elegir diferentes geometrías de ejes. Los ángulos de transporte de las barras-amasadoras son adaptables y sirven para el transporte axial de la masa en el reactor.

Además existe la posibilidad de instalar zonas de retro-
35 transporte, las cuales controlan el grado de relleno dentro

del reactor. Estas zonas de retro-transporte también pueden provocar una retro-mezcla, en cuyo caso el PMMA ya polimerizado y la dosificación líquida (monómero o pre-polímero) generan una retro-mezcla heterogénea (la difusión del monómero en las partículas del polímero es limitada).
5 Esto genera una masa heterogénea, parecida a gránulos, dentro de la cual el líquido dosificado se reparte alrededor de las partículas sólidas de PMMA. Como resultado la polimerización transcurre en un lecho fijo (alrededor de las partículas) con la ventaja de que la viscosidad aparente será reducida y el momento de giro medido específico se encuentra más bajo. Este procedimiento de lecho fijo heterogéneo podría resultar ventajoso en el caso de que el momento de giro de la polimerización de masa sea demasiado elevado, o en el supuesto de que se quieran evitar revestimientos de polímero encima de las superficies del reactor.
10
15

Especialmente en el caso de procedimientos y/o productos que requieran un largo tiempo de permanencia en el reactor-amasador se puede cargar el reactor-amasador con un pre-polímero en vez de con monómeros. Esto significa que antes de que se produzca la verdadera polimerización en el reactor-amasador tiene lugar una pre-polimerización durante un paso del proceso previo (por ejemplo, en el tanque agitado).
20

Bajo condiciones suficientes de auto-limpieza es posible una polimerización homogénea de masa de MMA por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero ($T_g = 105^\circ \text{C}$). Al reactor-amasador se añade de forma dosificada un monómero líquido o un pre-polímero. Durante la polimerización a lo largo del reactor-amasador la viscosidad sube considerablemente, frecuentemente más de seis veces, hasta alcanzar el estado de agregado sólido. En este estado el reactor-amasador desmenuza el polímero sin el efecto de molido (lo que implica una mínima parte de finos), el cual entonces será evacuado de forma continua como un polímero uniforme, granuloso y sólido, con características de libertad
25
30
35

de fluido.

La polimerización es bastante exotérmica (-55.2 kJ/mol). La gran área libre de la sección transversal del reactor-mezclador es ideal para evacuar el calor de la reacción del proceso de polimerización mediante la evaporación de la fase líquida.

La polimerización homogénea de masa de MMA se realiza con altas transformaciones de monómero en un reactor-amasador por debajo de la temperatura de transición vítrea. La elevada emisión de calor (exotermia) es evacuada mediante evaporación del monómero preferiblemente bajo condiciones de vacío (refrigeración por evaporación), con el fin de controlar la temperatura del producto. La refrigeración por evaporación es un parámetro decisivo para el aumento a escala "scale-up", especialmente en el caso de que aparezca el efecto Trommsdorff o el efecto Gel. El margen de transformación del monómero alto conforme al invento, desde el 60 hasta 90%, se caracteriza en que tiene lugar una auto-aceleración de la velocidad de polimerización debido al efecto Gel, pero dicha auto-aceleración puede ser precisamente controlada dentro de un amasador, de tal modo que no se produce ningún efecto "run away". La temperatura del producto únicamente puede ser controlada mediante la aplicación de refrigeración por evaporación en este margen de transformación del monómero desde el 60 hasta 90%. En el caso de que se trabaje por debajo de la temperatura de transición vítrea, se para entonces la polimerización de masa aproximadamente con un 90% debido al efecto vidrio.

El monómero evaporado será condensado externamente e incorporado nuevamente al reactor-amasador o bien utilizado nuevamente en un paso previo del proceso (por ejemplo, en el tanque de agitación para la pre-polimerización).

Ejemplo:

En un reactor-amasador de dos ejes conforme a la DE 41 18 884 A1 se llevó a cabo una polimerización homogénea de masa de MMA (metacrilato de metilo) por debajo de la temperatura de transición vítrea ($T_g = 105^\circ \text{C}$). El Batch reactor-amasador se rellenoó con MMA como monómero y con Perkadox 16 (ElfAtochem) como iniciador. La masa líquida se lavó durante 10 minutos con nitrógeno a 20°C . Se fijó entonces la temperatura de la pared a 50°C y el número de revoluciones del mezclador a 40/50 revoluciones por minuto.

Después de 75 minutos la viscosidad de la masa aumentó tanto que se recubrieron las alas del mezclador. Después de 85 minutos la masa de polímero empezó a formar gránulos y a los 95 minutos esa masa fue transformada en su totalidad en un granulado con capacidad de paso. La energía amasadora se midió en esta fase de transformación dando $0,15 \text{ MJ/kg}$. Después de 100 minutos se evacuó el granulado, mostrando las siguientes características:

Tasa de transformación de monómero de aproximadamente 90% (limitado por el efecto de vidrio)

Masa molecular de 315.000 g/mol (M_w)

Índice de polidispersidad de 2,25

La temperatura del producto se controló mediante refrigeración por evaporación en un margen de 45 a 56°C (con una presión aproximada de 300 mbar abs.). El transcurso de la cantidad de condensado y la temperatura del producto como función del tiempo hacen pensar en un fuerte efecto de Trommsdorff.

Consideraciones acerca de un aumento a escala

30

Durante el aumento a escala la relación de la superficie refrigerada con respecto al volumen del reactor-amasador disminuye (AN). Esto significa que la masa de monómero no transformada (por ejemplo el 10% durante los ensayos piloto) en un reactor-amasador de producción disminuye o se evapora

35

completamente, debido a que para la refrigeración hace falta evaporar más monómero como consecuencia de la menor relación entre la superficie de refrigeración y el volumen. El resultado es una forma de conducción económica, en la cual se pueden utilizar con sentido el calor de la reacción y la energía amasadora introducida para la separación térmica del monómero restante y el polímero.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la realización de una polimerización de masas de monómeros y/o pre-polímeros, los cuales son solubles en su polímero, al menos parcialmente, especialmente masas de metacrilato de metilo (MMA), en cuyo caso se añade al menos un monómero o pre-polímero a un mezclador-amasador, caracterizado en que, la polimerización de masa sin disolvente se realiza por debajo de la temperatura de transición de vidrio en el caso de polímeros amorfos ó bien por debajo del punto de fusión en el caso de polímeros cristalinos.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado en que dentro del reactor-amasador se premezcla o se añade por separado un iniciador/catalizador al monómero o pre-polímero.

3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado en que se disipa el calor de la polimerización mediante la evaporación de monómero.

4. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado en que la polimerización tiene lugar directamente hasta el estado de gránulo.

5. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado en que la masa se mueve dentro del reactor-amasador.

6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado en que durante el movimiento de la masa dentro del reactor-amasador se evitan zonas de compresión o se mantienen pequeñas.

7. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado en que la polimerización se realiza de forma continua.

8. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado en que la masa se granula dentro del reactor-amasador.

9. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado en que la polimerización tiene lugar dentro de un reactor-amasador de uno ó dos ejes.

5 10. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado en que antes de la polimerización dentro del reactor (reactor-amasador) se produce una pre-polimerización, especialmente dentro de un tanque.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citado en la descripción

- DE 10140217 [0002]
- EP 10122571 A [0002]
- DE 19940521 A1 [0014]
- DE 10150900 [0014]
- DE 4118884 A1 [0014] [0023]
- EP 0853491 A [0014]

Bibliografía de patentes citada en la descripción

- Methyl methacrylate polymerisation in a tubular reactor: product quality and reactor behaviour.
Fleury P.-A. ; Meyer T. ; Renken A. Dechema. VCH, 1992, vol. 127 [0009]