



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 038**

51 Int. Cl.:
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01305739 .3**
96 Fecha de presentación : **02.07.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1175937**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2002**

54 Título: **Reacción de polimerización y procedimiento.**

30 Prioridad: **26.07.2000 GB 0018162**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **DOW CORNING EUROPE S.A.**
Parc Industriel
7180 Seneffe, BE

72 Inventor/es: **Gilson, Jean Marc**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 309 038 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

Reacción de polimerización y procedimiento.

Esta invención se refiere a un reactor de polimerización para fabricar un polímero líquido y a un medio para controlar la viscosidad del polímero líquido preparado en el reactor. Está particularmente relacionada con reactores estáticos, más específicamente con reactores estáticos que son útiles en la polimerización de monómeros y/u oligómeros, mediante, por ejemplo, reacciones de condensación. La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar polímeros líquidos.

Los reactores de polimerización se han utilizado para una variedad de procedimientos de polimerización. Los reactores pueden ser adecuados para procedimientos discontinuos o procedimientos continuos. La presente invención está relacionada con el último tipo. La mayoría de los reactores de polimerización para procedimientos continuos actualmente disponibles son sistemas dinámicos que tienen algunas partes que se mueven las cuales efectúan el mezclado de los reaccionantes y que, cuando es necesario un catalizador, fuerzan a una mezcla de reacción a moverse a través del reactor. Los reactores dinámicos requieren bastante mantenimiento y son susceptibles de averías potenciales de algunas de las partes que se mueven. También se conocen reactores estáticos para procedimientos continuos en los que no se usa ninguna parte que se mueve para forzar la mezcla de reacción a través del reactor. En estos reactores, el mezclado adecuado se consigue principalmente por medio de una geometría interna adaptada y/o por la presencia de partes internas, por ejemplo placas deflectoras, en la construcción del reactor.

En los reactores estáticos para procedimientos continuos existentes, el tiempo de residencia de los reaccionantes puede ser bastante largo, especialmente cuando son críticas la distribución de un catalizador y la transferencia de calor eficientes. Aún existe la necesidad de proporcionar un procedimiento de polimerización que permita la formación de polímeros de una manera mejorada usando un reactor estático eficiente.

El documento EP-A-0522 776 describe un procedimiento para fabricar polímeros líquidos condensando monómeros y/u oligómeros en un reactor de polimerización. El procedimiento implica mezclar monómeros y/u oligómeros con una cantidad apropiada de catalizador, mezclar la mezcla de reacción resultante con un gas presurizado para provocar que alcance una consistencia semejante a una espuma, alimentar la mezcla espumada a través de una entrada a una cámara de reacción que tiene una pared porosa y provocar que los monómeros y/u oligómeros polimericen. En una realización la entrada es un dispositivo de atomización, el cual, junto con el uso de gas presurizado adicional y de una estrecha cámara de reacción, favorece la formación de espuma. La espuma crea una gran interfase aire-líquido, favoreciendo el uso del procedimiento para reacciones de polimerización por condensación. Sin embargo, el reactor necesita ser especialmente construido para el procedimiento.

El documento EP 0657209 describe un procedimiento para la preparación de polímeros líquidos vía una reacción de condensación en el que monómeros y/u oligómeros se mezclan con un catalizador y se dispersan por medio de un dispositivo de atomización para formar pequeñas gotitas en una cámara de reacción y se provoca que polimericen en el estado dispersado. En este caso, la cantidad de catalizador usada se añade como una cantidad constante predeterminada, la cual fue típica y aproximadamente 0,001 a 5% en peso del catalizador basada en el peso de los compuestos de organosilicio en la composición de la premezcla. Se alimentó en y se extrajo del sistema al mismo caudal aire comprimido usado para atomizar la premezcla.

Intentos de fabricar polímeros líquidos, tales como polímeros de organosilicio, sobre una base continua que tengan un intervalo final de viscosidades definido se describen por ejemplo en los documentos US 4.250.290 y GB 1.174.219; El documento US 4250290 describe un procedimiento para la fabricación en continuo de diorganopolisiloxanos en el que se añade un catalizador a monómeros cíclicos de polisiloxanos y la mezcla resultante se pasa por y a través de un mezclador estático por medio de un flujo tipo pistón. La viscosidad del polímero se controla de manera doble, en primer lugar añadiendo a la parte inicial del mezclador un agente que para el crecimiento de las cadenas, y en segundo lugar inactivando el catalizador cuando la polimerización ha terminado. El documento GB 1.174.219 describe un procedimiento en el que los materiales de partida se mezclan en primer lugar en una cámara de mezclado. La mezcla resultante se forzó en y a través de una cámara de reacción en un miembro de descarga. La cámara de reacción estaba equipada con al menos una zona de desgasificación a lo largo de su longitud mediante la cual los gases pueden separarse de la mezcla reaccionante. La viscosidad del producto final de reacción se controla por la velocidad a la cual la mezcla pasa a través de la cámara de reacción.

En general, la técnica anterior supera el problema de producción de un producto de reacción polímero con una viscosidad inapropiada tomando medidas periódicas de la viscosidad y usando una etapa de mezclado adicional mediante la cual el producto de reacción se mezcla con un polímero de mayor o menor viscosidad con vistas a obtener un polímero de la viscosidad predeterminada requerida. Etapas de mezclado de esta clase dan lugar a un producto de reacción con una amplia distribución de pesos moleculares, una característica que se sabe que, en algunos casos, afecta adversamente a las propiedades mecánicas del polímero resultante. Además, el uso de una etapa adicional conduce a un procedimiento más largo y por lo tanto típicamente más caro.

El documento DE 3914912 describe un sistema para obtener un polímero de alto peso molecular que tiene una viscosidad requerida mediante el cual la viscosidad del polímero se mide cuando deja una cámara de reacción y cualquier polímero obtenido que se encuentra que no está en el intervalo requerido se descarga automáticamente y se

recircula de nuevo a la cámara de reacción una vez que el catalizador contenido en el polímero descargado ha sido neutralizado o desactivado. Sin embargo, esto significa que hay un período significativo de tiempo muerto entre la determinación de la viscosidad y la recirculación de la muestra y que por lo tanto una porción potencialmente mayor de producto de reacción con una viscosidad incorrecta se liberará de la cámara de reacción antes del comienzo de la recirculación y de cualquier cambio de las condiciones de reacción o modificaciones semejantes. El documento US4175169 describe un equipamiento y un procedimiento para la producción de polietileno sólido a partir de etileno gaseoso usando una forma de control de la pérdida de carga en un reactor que al menos tiene una zona de reacción y al menos una zona de refrigeración.

Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona una unidad basada en un reactor estático de polimerización en continuo para la producción de polímeros líquidos en un intervalo de viscosidades predeterminado, que comprende:

- i) un reactor que comprende un medio de entrada, una cámara de reacción hueca alargada, y un medio de salida
- ii) un medio de suministro para suministrar monómeros y/u oligómeros al medio de entrada, estando dicho medio de entrada adaptado para la introducción de una mezcla de reacción en la cámara de reacción, y
- iii) medios para introducir al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro para formar la mezcla de reacción con monómeros y/u oligómeros,

caracterizada porque la unidad se adapta para mantener valores de temperatura y caudal de cualquier mezcla de reacción/polímero en la cámara de reacción sustancialmente constantes y porque se proporciona un medio de control adaptado para detectar cualquier variación de un valor de pérdida de carga predeterminado entre el medio de entrada y el medio de salida y para computar y controlar un caudal compensador de introducción de uno o más de al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro, provocando dicho caudal compensador que la pérdida de carga entre el medio de entrada y el medio de salida vuelva al valor predeterminado.

El concepto de “que comprende”, cuando se usa en la presente memoria, se usa en su más amplio sentido para indicar y englobar las nociones de “incluye”, “comprende” y “consiste en”.

Para evitar dudas se ha de entender que el o cada agente para controlar la viscosidad se introduce en el medio de suministro que contiene monómeros y/u oligómeros. La mezcla resultante formada por la adición de todos los agentes para controlar la viscosidad en el medio de suministro (es decir agentes para controlar la viscosidad + monómeros y/u oligómeros) se denominará de ahora en adelante como la mezcla de reacción. La composición presente en la cámara de reacción, subsiguiente a la entrada, se denominará de ahora en adelante como la mezcla de reacción/polímero (es decir, una combinación de mezcla de reacción sin reaccionar y un producto polímero resultante de la polimerización de los monómeros y/u oligómeros).

La invención es particularmente útil para fabricar aquellos polímeros que son fabricados mediante la reacción de condensación de monómeros y/u oligómeros. Se ha de entender que la condensación es una reacción química en la que se combinan dos o más moléculas, con la separación de agua o de alguna otra sustancia simple, como se define en la norma ASTM D883-54T. Un ejemplo típico de una reacción de condensación es la formación de un éster haciendo reaccionar un ácido carboxílico con un alcohol, o la formación de un éter mediante la reacción de dos alcoholes, reacciones ambas que liberan agua. Una reacción particular de polimerización por condensación que es adecuada para el procedimiento de la presente invención es la formación de materiales tipo polisiloxanos por condensación de compuestos de organosilicio que tienen grupos silanol.

El término “líquido”, cuando se usa en la presente memoria en relación con polímeros o monómeros y/u oligómeros, denota el tipo de materiales que tienen una consistencia que les permite fluir a una temperatura de 25°C y cuando se someten a una fuerza, por ejemplo la gravedad, adaptarse a la forma de un receptáculo en el que son colocados. En aras de la claridad, por la presente se especifica que la expresión materiales líquidos excluye aquellos materiales que son claramente sólidos, o claramente gaseosos a 25°C y presión atmosférica y los materiales que son termoplásticos a o por encima de 25°C. Por ejemplo, “polímeros líquidos” incluye tanto polímeros de baja viscosidad, por ejemplo los que tienen una viscosidad de 20 mm²/s a 25°C, como polímeros que tienen una alta viscosidad, por ejemplo materiales semejantes a gomas, así como algunos materiales muy débilmente reticulados, por ejemplo ciertos geles que fluirán bajo presión.

Preferiblemente, el medio de entrada está equipado con un medio de alimentación de la mezcla de reacción en la cámara de reacción a presión. Por ejemplo, el medio de entrada puede equiparse con un sistema de bombeo para alimentar la mezcla de reacción en la cámara de reacción desde el medio de suministro.

En una realización preferida, la mezcla de reacción se mezcla con un gas presurizado en el medio de entrada, usándose el gas para forzar a la mezcla de reacción/polímero a través de la cámara de reacción del reactor. Este gas presurizado puede ser cualquier gas adecuado, por ejemplo aire o nitrógeno. En esta realización preferida, el mezclado del gas con la mezcla de reacción se efectúa de una manera que provoque que la mezcla de reacción alcance

una consistencia semejante a una espuma. De esta forma, se crea una gran interfase aire-líquido haciendo el sistema especialmente útil para reacciones de polimerización basadas en condensación.

Mucho más preferiblemente, el medio de entrada está equipado con un atomizador. Cuando se usa gas presurizado parte del gas puede emplearse para ayudar a la atomización de la mezcla de reacción. Los atomizadores son bien conocidos en la técnica. La mezcla de reacción puede atomizarse por cualquier medio convencional, por ejemplo presurizando la mezcla de reacción a través de un dispositivo de atomización que provoque que forme una pulverización de pequeñas partículas. Un método alternativo, y más comúnmente usado, es el uso de un gas presurizado, por ejemplo aire o nitrógeno comprimidos, para atomizar la mezcla de reacción cuando pasa a través del dispositivo. A este sistema se le denomina con frecuencia como el sistema de boquillas de 2 fluidos. También comúnmente usado es el denominado atomizador rotatorio que provoca que la mezcla de reacción forme pequeñas gotitas alimentándola sobre una placa que rota con rapidez. Cuando la mezcla de reacción se atomiza, el uso adicional de gas presurizado y la estrechez de la cámara de reacción en la que se alimenta la mezcla provoca que la composición alcance una consistencia semejante a una espuma en la que todos los ingredientes están excepcionalmente bien dispersados y mezclados.

La cámara de reacción es alargada y preferiblemente tiene una sección transversal circular. Las cámaras de reacción sustancialmente cilíndricas son más fáciles de fabricar que las cámaras de reacción con otras secciones transversales y tienen una geometría preferida para un buen mezclado y eliminación del espacio muerto. Mucho más preferiblemente, la cámara de reacción es un tubo alargado, el cual es sustancialmente recto, en espiral, helicoidal o de cualquier otra forma adecuada. Una cámara de reacción en espiral o helicoidal tiene la ventaja de reducir la longitud o la altura total requerida del reactor. Se pretende que el término alargado signifique que la longitud de la cámara de reacción en la dirección del flujo de la mezcla de reacción/polímero sea al menos dos veces el diámetro de la cámara de reacción en su punto más ancho. Preferiblemente, el diámetro interno de la cámara de reacción es de 2 a 25 cm, más preferiblemente de 5 a 10 cm. También son posibles diámetros mayores, pero sólo serán eficientes si se proporciona suficiente mezcla de reacción para provocar en el reactor suficiente flujo para asegurar un mezclado y una transferencia de calor eficientes en la mezcla de reacción/polímero. En la mayoría de los casos, los caudales adecuados para cámaras de reacción de gran diámetro serían impracticables. Una longitud preferible de cámara de reacción sería de 25 cm a 50 metros, más preferiblemente 20 a 40 m de longitud. La cámara de reacción puede tener una pared porosa del tipo descrito en la solicitud de patente europea No 0522776, pero preferiblemente es no porosa, por ejemplo puede estar fabricada de acero carbonizado.

La pared de la cámara de reacción está preferiblemente rodeada por una camisa aislante que está espaciada de la pared de modo que forma una cavidad alrededor de la pared. La camisa aislante puede tomar la forma de la cámara de reacción, y así ser de forma alargada y cilíndrica. Alternativamente, la camisa aislante puede ser de forma cúbica o cilíndrica corta dentro de la cual se coloca la cámara de reacción, por ejemplo cuando la última es de forma espiral o helicoidal, como se refirió anteriormente. La camisa aislante puede estar fabricada de cualquier material adecuado siempre que en el caso de que la cámara de reacción tenga una pared porosa, el exterior de la camisa aislante sea impermeable al fluido que se tanga que alimentar a través de la pared porosa en la cámara de reacción. Los materiales adecuados incluyen acero galvanizado o inoxidable, vidrio, plástico o metal esmaltado. La camisa aislante puede equiparse con un dispositivo de calentamiento y/o refrigeración con el fin de asegurar que la temperatura de la cámara de reacción permanezca constante a lo largo del procedimiento de reacción.

El medio de salida puede comprender cualquier unidad apropiada para tratar posteriormente la reacción tal como un medio para neutralizar el catalizador, desairear, filtrar y otras técnicas requeridas para acabar el procedimiento de polimerización.

El medio de suministro es preferiblemente una tubería en la que pueden situarse uno o más premezcladores. El o cada premezclador puede tomar cualquier forma adecuada, pero preferiblemente está adaptado para recibir y mezclar monómeros y/u oligómeros con un agente para controlar la viscosidad. Preferiblemente, cada agente para controlar la viscosidad puede introducirse en un premezclador sobre una base continua a un caudal fijo o variable cuando se considere necesario.

Adicionalmente, el premezclador tiene una salida a través de la cual la mezcla resultante de monómeros y/u oligómeros/un agente para controlar la viscosidad deja el premezclador para ser alimentada en otro premezclador como se definió anteriormente, para la introducción de otro agente para controlar la viscosidad, o en la cámara de reacción a través del medio de entrada. El o cada premezclador pueden incorporar un mecanismo de calentamiento permitiendo de este modo que la temperatura de la mezcla de reacción se eleve a una temperatura elevada, por ejemplo la temperatura de reacción antes de la introducción en la cámara de reacción. Sin embargo, se prefiere que los monómeros y/u oligómeros pasen a través de un intercambiador de calor antes de introducirse en cualquier premezclador del sistema. En tal sistema, los monómeros y/u oligómeros se recirculan por el intercambiador de calor hasta que alcancen la temperatura de reacción requerida antes de que se les permita progresar más aguas abajo en el medio de suministro. Alternativa, o adicionalmente, la mezcla de reacción puede calentarse usando gas presurizado calentado o calentando la cámara de reacción en la que se alimenta la mezcla de reacción con el fin de que la temperatura de la mezcla de reacción/polímero, que se mueve a través de la cámara de reacción, se mantenga sustancialmente constante a lo largo de la longitud de la cámara de reacción. Mucho más preferiblemente, la mezcla de reacción y el gas se calientan cada uno por medio de intercambiadores de calor y se les impide que se introduzca en la cámara de reacción hasta que se hayan alcanzado valores predeterminados de temperatura.

Los agentes para controlar la viscosidad según esta invención pueden en gran parte dividirse en dos grupos, a los cuales se les denominará de ahora en adelante “activantes” y “desactivantes”. Se ha de entender que los activantes son compuestos tales como los catalizadores mediante lo cual un aumento de la cantidad de activante presente en la mezcla de reacción aumenta la velocidad de reacción en la mezcla de reacción/polímero, dando lugar a un aumento de la viscosidad del polímero resultante, y los desactivantes son compuestos mediante los cuales un aumento de la cantidad de desactivante presente en la mezcla de reacción limitará o disminuirá efectivamente la viscosidad del polímero resultante. Ejemplos de desactivantes incluyen agentes bloqueantes de los extremos de las cadenas de polímeros que terminan las cadenas de polímeros, una cantidad creciente de los cuales provoca la formación de polímeros que tienen longitudes de cadena más cortas. Se anticipa que es casi cierto que se use un catalizador en todas las reacciones de polimerización emprendidas usando esta invención. En algunos sistemas de polimerización, el catalizador puede introducirse en los monómeros y/u oligómeros bajo el control del medio de control y en otros sistemas el catalizador se introduce a un caudal permanentemente constante y otro agente para controlar la viscosidad, típicamente un desactivante, se introduce bajo el control del medio de control.

Preferiblemente, el medio para introducir cada agente para controlar la viscosidad en un premezclador es una bomba controlable que sea capaz de bombear agente para controlar la viscosidad, preferiblemente en forma líquida, desde un reservorio a lo largo de un tubo o tubería o semejantes al premezclador requerido. Sin embargo, puede utilizarse cualquier aparato alternativo de dosificación continua. Preferiblemente, el caudal de la o de cada bomba es controlable desde un caudal de 0%, es decir cuando no se introduce ningún agente para controlar la viscosidad en los monómeros y/u oligómeros, hasta un caudal de 100% mediante el cual puede introducirse el máximo caudal de agente para controlar la viscosidad en los monómeros y/u oligómeros. Mucho más preferiblemente, el medio para introducir al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro, típicamente una bomba como se mencionó anteriormente, está adaptado para recibir y procesar una señal desde el medio de control, señal que indica el caudal del agente para controlar la viscosidad que pasa a través de la bomba.

El medio de control puede ser cualquier sistema de control apropiado capaz de controlar el polímero que se fabrica en una unidad de reacción según esta invención. El medio de control puede controlar la entrada de uno o más agentes para controlar la viscosidad pero preferiblemente está adaptado para controlar la entrada de un agente para controlar la viscosidad en cualquier momento. En particular, el medio de control puede ser un sistema basado en un ordenador, capaz de monitorizar la pérdida de carga en la cámara de reacción recibiendo información de la pérdida de carga desde un medio que detecta la presión y estando programado tal que sea capaz de trasladar la información recibida en una forma que le permita calcular un caudal de compensación de agente para controlar la viscosidad y transmitir una señal que detalle el resultado del cálculo en una forma adecuada para provocar que el medio para introducir cada agente para controlar la viscosidad en un premezclador inicie el caudal de compensación.

Preferiblemente, el medio para detectar la presión comprende un manómetro capaz de detectar periódica o continuamente un valor de la pérdida de carga entre el medio de entrada y la salida y un transmisor de presión adaptado para transmitir el valor al medio de control.

Típicamente, el tiempo de residencia en la cámara de reacción no es mayor que unos pocos minutos, preferiblemente aproximadamente 1 minuto o menos.

En el pasado se ha probado que es muy difícil controlar la viscosidad de un polímero fabricado en un sistema continuo usando cámaras de reacción como las descritas anteriormente porque muchos factores tienden a afectar al grado de polimerización, por ejemplo la temperatura y la concentración de catalizador. Esto es en gran parte debido a la naturaleza variable de las condiciones soportadas por la mezcla de reacción/polímero en la cámara de reacción. Sin embargo, los inventores han identificado el hecho de que la viscosidad del polímero puede controlarse midiendo la pérdida de carga que se produce entre el medio de entrada y el medio de salida de la cámara de reacción. En general, la pérdida de carga en un tubo es causada por la fuerza de fricción entre un fluido en el tubo y la pared del tubo. Con el fin de superar esta fuerza de fricción, se necesita una cierta diferencia de presión entre la entrada del tubo y la salida del tubo. Experimentalmente se determinó que la pérdida de carga estaba relacionada con la viscosidad del polímero. Esto puede entenderse intuitivamente como que cuanto más viscoso es el fluido mayor es la fuerza requerida para empujarlo a través de un tubo. Los factores que usualmente afectan a la pérdida de carga incluyen la acumulación de líquido en el reactor, la densidad del fluido mezcla de reacción/polímero y la temperatura, las dimensiones de la cámara de reacción (típicamente el diámetro) y el flujo de aire.

Los tres factores variables más importantes que han sido identificados que influyen particularmente el valor de la pérdida de carga son la temperatura de la mezcla de reacción/polímero mientras reside en la cámara de reacción, el caudal de mezcla de reacción/polímero que pasa a través de la cámara de reacción y la viscosidad del polímero final que deja la cámara de reacción por el medio de salida. Se ha encontrado que manteniendo la temperatura y el caudal constantes se puede mantener un excelente control de la viscosidad final del polímero detectando desviaciones de la pérdida de carga desde un valor predeterminado o de consigna (SP) requerido para la producción de un polímero de una viscosidad requerida ajustando la cantidad de un agente para controlar la viscosidad que se introduce en el premezclador.

Cualquier cambio de la pérdida de carga, es decir el valor del proceso (PV) se compara con el programado. Cuando $SP \neq PV$, la diferencia, el error de control (E), se usa para determinar la compensación en el caudal del o de cada agente para controlar la viscosidad que se necesita introducir en los monómeros y/u oligómeros para retornar el valor de E a cero.

ES 2 309 038 T3

Típicamente, si E es un número positivo, es decir cuando $SP > PV$, la viscosidad del polímero sería menor que la que se requiere. En tal escenario, si el agente para controlar la viscosidad es un activante tal como un catalizador, entonces se requiere un aumento del caudal del agente para controlar la viscosidad para retornar la pérdida de carga al valor predeterminado (es decir, cuando $E = 0$). Si el agente para controlar la viscosidad es un desactivante tal como un agente bloqueante de los extremos de las cadenas, entonces se requiere una disminución del caudal del agente para controlar la viscosidad para retornar la pérdida de carga al valor predeterminado. Desde luego, a la inversa, si el valor de E es negativo, es decir si $SP < PV$, entonces la viscosidad resultante sería mayor que la que se requiere y el caudal de agente para controlar la viscosidad en el premezclador se reduce en conformidad cuando es un activante y se aumenta cuando es un desactivante.

El medio de control determina un valor de salida (OV) que depende del valor de E. El valor de salida se envía como una señal a un medio (de ahora en adelante denominado bomba) para introducir un agente para controlar la viscosidad en los monómeros y/u oligómeros.

El valor de OV se calcula como un porcentaje del caudal máximo de la bomba, en el que 100% es el caudal máximo y 0% es cuando no se introduce ningún catalizador en el sistema. Típicamente, cada bomba que se usa para introducir de manera controlada un agente para controlar la viscosidad en los monómeros y/u oligómeros funcionará tal que el agente para controlar la viscosidad se introduzca en el premezclador a una velocidad constante a menos que o hasta que $SP \neq PV$.

Se ha encontrado que el método más exacto para determinar el valor de OV no es meramente una relación proporcional directa con E. Con el fin de asegurar un procedimiento estable necesitan considerarse varias funciones o vías de control mediante las cuales la bomba reaccionará a cambios en el valor de E. Las tres más significativas son las funciones de control proporcional, integral y diferencial.

La función de control proporcional se refiere a la relación directa proporcional entre OV (y el caudal del catalizador) y el error de control E según la ecuación 1 para sistemas de polimerización por condensación con un único agente para controlar la viscosidad, usándose un catalizador es:

$$OV = \frac{100}{PB} \times (SP - PV) = \frac{100}{PB} \times E \quad (1)$$

en la que PB es un valor de ahora en adelante identificado como la anchura proporcional de banda (PB).

Esta relación es la forma más simple de control del sistema, pero, sin embargo, cuando se considera solo el control proporcional no da lugar a un sistema completamente controlado. En la mayoría de los casos, se requieren otras funciones de control, en particular las funciones de control integral o diferencial, para obtener un procedimiento estable.

La función de control integral es un control de la velocidad a la cual se cambia el flujo de catalizador. Por lo tanto, si por ejemplo el valor de E se dobla, el flujo de catalizador se ajustará dos veces más rápido. La función integral se requiere principalmente para procedimientos muy rápidos. Puede, por ejemplo, controlar la acción del medio de control para evitar una "sobre"-reacción a un error de control. La función de control integral también puede eliminar errores de control permanentes, por ejemplo, en el caso de que E fuera variando con el tiempo en forma de onda, es decir una acción puramente proporcional produciría un error de control permanente debido al retraso entre el cambio en el flujo de catalizador y el impacto sobre la pérdida de carga y el control integral eliminaría tal error. El control integral para sistemas de polimerización por condensación se deriva de las ecuaciones 2 y 3 siguientes:

$$\frac{\delta(OV)}{\delta t} = \frac{100}{PB \times T_I} \times (SP - PV) = \frac{100}{PB \times T_I} \times E \quad (2)$$

o después de una integración en función del tiempo:

$$OV = \frac{100}{PB \times T_I} \int_0^t (SP - PV) \cdot dt \quad (3)$$

T_I es una constante que de ahora en adelante se denominará tiempo integral.

El control diferencial se refiere a la relación de OV (y del flujo de catalizador) con la velocidad a la cual el error de control E cambia. Esto quiere decir que el valor de salida (y por lo tanto, el flujo de catalizador) es constante a menos que el error de control cambie. La función de control diferencial para sistemas de polimerización por condensación

ES 2 309 038 T3

se requiere principalmente para sistemas lentos, porque OV cambia más rápidamente que E lo cual para sistemas de polimerización por condensación puede determinarse a partir de las ecuaciones 4 y 5 siguientes.

$$OV = \frac{100}{PB} \times T_D \times \frac{\delta(SP - PV)}{\delta t} = \frac{100}{PB} \times T_D \times \frac{\delta E}{\delta t} \quad (4)$$

o, puesto que SP se mantiene constante en nuestro caso:

$$OV = - \frac{100}{PB} \times T_D \times \frac{\delta(PV)}{\delta t} \quad (5)$$

en la que T_D es una constante que de ahora en adelante se llamará el tiempo diferencial.

Cada una de las tres funciones de control anteriores puede ser una importante consideración para el control global de la relación entre E y OV y el control global de la relación requiere una entrada de todas las tres funciones de control según la siguiente relación

$$OV = \frac{100}{PB} \left[(SP - PV) + \frac{1}{T_I} \int_0^t (SP - PV) * dt - T_D * \frac{dPV}{dt} \right] \quad (6)$$

Los parámetros del medio de control que necesitan afinarse son PB, T_I y T_D . Determinando estos valores, se puede controlar la viscosidad del polímero resultante que sale por el medio de salida de la cámara de reacción.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar polímeros líquidos dentro de un intervalo de viscosidades predeterminado en un reactor de polimerización, que comprende:

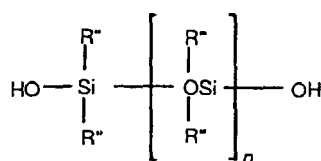
añadir uno o más agentes para controlar la viscosidad a una corriente de monómeros y/u oligómeros a un caudal variable, para formar una mezcla de reacción,

alimentar la mezcla de reacción a través de un medio de entrada a la cámara de reacción,

provocar que la mezcla de reacción/polímero polimerice en la cámara de reacción y recoger el polímero resultante en un medio de salida del reactor de polimerización caracterizado porque los caudales y las temperaturas de mezcla de reacción/polímero se mantienen en valores sustancialmente constantes, y porque los valores de la pérdida de carga entre el medio de entrada y el medio de salida se monitorizan mediante un medio de control que está adaptado para detectar variaciones en dicha pérdida de carga desde un valor predeterminado, y si tales variaciones ocurrieran, para computar y controlar un caudal de compensación de introducción de uno o más de al menos un agente para controlar la viscosidad, provocando dicho caudal de compensación que la pérdida de carga entre el medio de entrada y el medio de salida vuelva al valor predeterminado.

El procedimiento de la invención es particularmente preferido para la fabricación de materiales tipo organosiloxanos líquidos por polimerización de compuestos de organosilicio que tienen radicales -OR enlazados al átomo de silicio, en los que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono siempre que al menos algunos de los grupos R sean átomos de hidrógeno. Se prefiere que al menos un grupo R por molécula represente un átomo de hidrógeno y es mucho más preferido que cada grupo R represente un átomo de hidrógeno. Aunque los compuestos de organosilicio para usar en el procedimiento de la invención pueden tener varios grupos -OR enlazados al átomo de silicio por molécula, se prefiere que no más de dos grupos -OR estén presentes sobre cada molécula. Esto favorecerá la formación de materiales tipo polisiloxanos sustancialmente lineales. En la mayoría de los casos, los compuestos de organosilicio contendrán adicionalmente sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de silicio. Los compuestos de organosilicio que forman los monómeros y/u oligómeros en el procedimiento de la invención pueden ser organosilanos, organosiloxanos, silcarbanos o mezclas de dos o más de los mismos.

Los compuestos preferidos de organosilicio comprenden materiales tipo polidiorganosiloxanos de cadena lineal corta que tienen grupos finales silanol. Estos materiales tienen la fórmula general media



en la que n es un número entero, que preferiblemente tiene un valor de no más que 300 y cada R'' es un sustituyente orgánico enlazado al átomo de silicio que, por ejemplo, puede ser un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de

1 a 14 átomos de carbono, por ejemplo un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o alquenilo o un grupo hidrocarburo monovalente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo alquilo o arilo sustituido con un grupo amino, un grupo mercaptoalquilo, un grupo haloalquilo, un grupo carboxialquilo esterificado, un grupo polioxialquilenilo y un grupo hidroxialquilo. Ejemplos específicos de sustituyentes orgánicos adecuados enlazados al átomo de silicio que pueden estar presentes en los compuestos de organosilicio empleados en el procedimiento de la invención son metilo, etilo, propilo, hexilo, dodecilo, tetradecilo, fenilo, xililo, tolilo, feniletilo, vinilo, alilo, hexenilo, -R'NH₂, -R'NHCH₂CH₂NH₂, -R'SH, -R'Br, -R'Cl y R'OH, en los que R' representa un grupo orgánico divalente, que preferiblemente tiene menos que 8 átomos de carbono, por ejemplo un grupo -(CH₂)₃- o un grupo -CH₂CHCH₃CH₂-, un grupo arileno, por ejemplo un grupo -C₆H₄- o un grupo aralquilenilo, por ejemplo un grupo -(C₆H₃.CH₃)-. Para la mayoría de las aplicaciones comerciales al menos 50% de los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de silicio serán grupos metilo, seleccionándose cualquier grupo restante de los grupos vinilo y fenilo. Más preferiblemente, al menos 80% de todos los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de silicio son grupos metilo, mucho más preferiblemente, sustancialmente todos los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de silicio son grupos metilo. En los polidiorganosiloxanos preferidos cada R'' denota un grupo metilo y n tiene un valor de 10 a 300, más preferiblemente 50 a 150, mucho más preferiblemente de 75 a 100.

Como un principio general, para el fin de esta invención, un compuesto de organosilicio, que es un polímero tipo siloxano como se describió anteriormente, tiene que considerarse como un oligómero, en tanto y cuanto tiene una longitud de cadena de siloxano más corta que el polímero obtenido por el procedimiento de la invención.

En el procedimiento de la invención pueden producirse polidiorganosiloxanos con los grupos silanol finales bloqueados de un intervalo muy estrecho de altas viscosidades controlando la introducción de catalizador en los monómeros y/u oligómeros. Sin embargo, como se discutió en el primer aspecto de la invención, los productos de condensación pueden controlarse por medio de la introducción de grupos desactivantes, en cuyo caso el caudal de introducción de tales grupos desactivantes puede utilizarse para controlar la viscosidad del polímero en oposición al caudal de introducción del catalizador. Típicamente, el polímero resultante está bloqueado en los extremos con unidades triorganosiloxi. El procedimiento de bloqueo de los grupos finales se dirige a reemplazar los grupos finales silanol con grupos triorganosiloxi para impedir más reacción de condensación. Esto puede conseguirse incorporando un compuesto triorganosiloxi silano o un compuesto triorganosilanol en los monómeros y/u oligómeros. Ejemplos de tales silanos son trimetil metoxisilano, metil fenil dimetoxisilano, metil fenil vinil etoxisilano y aminopropil trimetoxi silano. Alternativa y más preferiblemente, los materiales tipo polidiorganosiloxanos, que están bloqueados en los extremos con un grupo triorganosiloxano en un extremo y un grupo hidroxildiorganosiloxano en el otro extremo pueden utilizarse en la mezcla de reacción. Aún otra vía alternativa es el uso de polidiorganosiloxanos de menor peso molecular que sólo tienen grupos finales triorganosiloxano, por ejemplo R₃Si-O-SiR₃. Sin embargo, el uso del último usualmente requiere un catalizador que tiene alguna actividad del enlace siloxano Si-O-Si. Las unidades triorganosiloxano adecuadas que bloquean los extremos incluyen una amplia variedad de materiales, tales como trialquilsiloxanos, dialquilarilquilsiloxanos y dialquilarilsiloxanos, por ejemplo trimetilsiloxano, trietilsiloxano, dimetilvinilsiloxano y dimetilfenilsiloxano. Aún otra alternativa es el uso de a silazano, por ejemplo hexametildisilazano.

El procedimiento preferido de la invención es adecuado para usar en la preparación de una variedad de productos tipo organosiloxanos mediante una reacción de condensación. El procedimiento preferido de la invención implica poner en contacto compuestos de organosilicio, que son monómeros y/u oligómeros, con un catalizador a una temperatura a la que se produzca la velocidad de polimerización deseada. Para la producción de materiales tipo polisiloxanos se prefiere que la temperatura empleada esté en el intervalo de aproximadamente 30°C a 300°C.

Las reacciones a menores temperaturas son normalmente demasiado lentas para ser de interés comercial. Más preferiblemente, la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 200°C, mucho más preferiblemente 70 a 180°C.

El procedimiento según esta invención también puede utilizarse para la polimerización de ciclosiloxanos tales como decametilciclopentasiloxano y octametilciclotetrasiloxano mediante reacción de equilibración para formar polímeros de cadena larga.

Se prefiere emplear de 0,001 a 5% en peso de catalizador basado en el peso de los compuestos de organosilicio en la mezcla de reacción, aunque la velocidad de introducción de catalizador puede variarse tal que en cualquier momento se esté usando una mayor o menor cantidad de catalizador para asegurar que se produzca un producto final con la viscosidad requerida, siendo dicha velocidad dependiente del valor de E, anteriormente definido. Los catalizadores se suministran preferiblemente en la forma de un líquido o de una disolución y pueden comprender cualquier catalizador adecuado para el procedimiento de reacción. Algunos catalizadores promoverán reacciones de condensación pero también actuarán como catalizadores de equilibración. Éstos se ejemplifican mediante el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácidos de Lewis, hidróxido de sodio, hidróxido de tetrametilamonio, silanolato de tetrabutylfosfonio y aminas. Tales catalizadores, aunque no preferidos, son útiles siempre que no se tengan que evitar la presencia de especies de bajo peso molecular en el polímero, o siempre que el catalizador esté inactivado antes del reordenamiento de polímeros. Son más preferidos los catalizadores de condensación específicos. Éstos incluyen ácido dodecylbencenosulfónico, n-hexilamina, tetrametilguanidina, carboxilatos de rubidio o cesio, hidróxidos de magnesio, calcio o estroncio y otros catalizadores que se mencionan en la técnica, por ejemplo en las memorias descriptivas de las patentes GB 895091, 918823 y en la memoria descriptiva del documento EP 382365. También son preferidos los catalizadores basados en cloruro de fosfonitrilo, por ejemplo los preparados según las memorias descriptivas de las patentes de EE.UU.

ES 2 309 038 T3

3.839.388 y 4.564.693 o de la solicitud EP 215 470 y catalizadores de haluros de fosfonitrilo, como se describe en el documento GB2252975, que tienen la fórmula general $[X(PX_2=N)_sPX_3]^+[MX_{(v-t+1)}R^{III}_t]^-$, en la que X denota un átomo de halógeno, M es un elemento que tiene una electronegatividad de 1,0 a 2,0 según la escala de Pauling, R^{III} es un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, s tiene un valor de 1 a 6, v es la valencia o el estado de oxidación de M y t tiene un valor de 0 a v-1. Otros catalizadores que también pueden utilizarse, particularmente en sistemas de reacciones de equilibración son catalizadores tipo fosfaceno que se describen en el documento EP 0860461 y en la solicitud de patente europea No 99306738.8.

Si se desea, la terminación de la reacción de polimerización, puede conseguirse por métodos convencionales y bien conocidos. Por ejemplo, la temperatura de la mezcla de reacción/polímero puede disminuirse más allá del punto en el que el catalizador es activo. Alternativamente, la mezcla de reacción/polímero puede calentarse hasta un punto en el que el catalizador se inactive, por ejemplo por descomposición, siempre que el polímero no sea afectado por tal acción. Aún otro procedimiento alternativo de terminación es la introducción de un agente de inactivación. Éste dependerá del tipo de catalizador usado, y puede ser un agente de neutralización en el que el catalizador sea ácido o alcalino. Agentes de neutralización adecuados incluyen aminas, compuestos epoxi y materiales ligeramente ácidos.

El procedimiento según la invención es capaz de proporcionar polímeros de muy alta viscosidad, por ejemplo polímeros de 1000000 mm²/s a 25°C o más, pero preferiblemente se usa para preparar polímeros con una viscosidad de hasta aproximadamente 500000 mm²/s a 25°C. El polímero resultante preparado según el procedimiento de la invención es útil en varias aplicaciones, como es bien conocido en la técnica de compuestos de organosilicio. En otro de sus aspectos, la invención proporciona polímeros líquidos que se preparan mediante el procedimiento de la invención, en particular materiales tipo organosiloxanos líquidos así preparados. Ejemplos de aplicaciones adecuados incluyen el tratamiento de textiles para hacer que repelan el agua, el revestimiento del papel para impartir superficies fácilmente desprendibles, la fabricación de productos sellantes y adhesivos y la producción de composiciones que forman elastómeros.

Se ha de entender que existen varias ventajas en este presente sistema respecto a la técnica anterior, por ejemplo controlando la viscosidad como se describe en la presente invención se detectan valores de $E \neq 0$ de tal forma que las variaciones pueden corregirse antes de que el polímero que no reúne las especificaciones requeridas deje el medio de salida. Además, el polímero que deja el medio de salida contiene muchas burbujas de aire y como tal es muy difícil de medir la viscosidad del polímero.

Ahora, la invención se describirá por medio de los ejemplos y con referencia a los dibujos que la acompañan, en los que:

La fig. 1 es una vista esquemática del reactor,

La fig. 2 muestra ejemplos gráficos de un cambio en la pérdida de carga a lo largo del reactor durante el procedimiento de reacción, y

La fig. 3 muestra ejemplos gráficos de las tres funciones de control principales que reaccionan al cambio en la pérdida de carga de la fig. 2. A menos que se indique lo contrario, todos los valores de viscosidad se tomaron a 25°C.

La fig. 4 es una representación gráfica de la variación de viscosidad del producto final comparada con el tiempo para el polímero preparado usando una unidad según la presente invención.

También se dan ejemplos que ilustran más el procedimiento según la invención, en los que todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

Con referencia a la fig. 1, el reactor (1) ejemplificado consiste en un medio de entrada (2), una cámara de reacción (3) de acero al carbono, una camisa aislante (4) y un medio de salida (5). Se ha de entender que con objeto de simplificar en la fig. 1 se muestra una cámara de reacción lineal, sin embargo usualmente las cámaras de reacción de la longitud usada en los ejemplos siguientes serán de una forma espiral. El medio de entrada (2) comprende una tubería de aire comprimido (6) la cual aire comprimido desde un compresor (no mostrado) a través de un intercambiador de calor (7). Un segundo suministro (8) de aire comprimido está unido a un dispositivo de atomización (9) que en este caso es una boquilla de dos fluidos. También está unido al dispositivo de atomización (9) una vía de suministro (10) para la mezcla de reacción que tiene un premezclador (11) instalado a lo largo de la vía para mezclar un catalizador y el premezclador (12) para mezclar cualquier otro agente para controlar la viscosidad, típicamente un agente bloqueante del final de la cadena. El catalizador y otro agente para controlar la viscosidad (cuando se requiera) se introduce/n en los premezcladores (11,12) por medio de tuberías de suministro (13) y (14) y el caudal de introducción del o de cada agente para controlar la viscosidad se controla/n por medio de las bombas (15) y (16) respectivamente. Los monómeros y/u oligómeros se alimentan por la vía (10) a través del intercambiador de calor (25). El intercambiador de calor (25) tiene un conmutador de tres vías que se pretende usar para impedir que los monómeros y/u oligómeros entren en la vía (10) hasta que dichos monómeros y/u oligómeros hayan alcanzado una temperatura predeterminada. La cámara de reacción (3) es un tubo con una sección transversal circular y típicamente está conformada en forma helicoidal (no mostrada), que tiene un diámetro interno de 50,8 mm, y una longitud total de 25 m. La camisa aislante (4) rodea la pared externa (17) de la cámara de reacción (3) y mantiene la cámara de reacción (3) a una temperatura predeterminada constante. El medio de salida (5) comprende una entrada para un agente de neutralización (19), un

ES 2 309 038 T3

depósito de desaireación (20), al cual está unido un sistema de extracción (21), un sistema de filtración (22) y un punto de descarga (23). Para medir la pérdida de carga entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5) se usa un manómetro (no mostrado) y la pérdida de carga resultante se transmite al medio de control (24) del sistema por medio de un transmisor de presión (no mostrado). El medio de control (24) monitoriza continuamente la pérdida de carga a lo largo de la longitud de la cámara de reacción. El medio de control (24) está unido a las bombas (15) y (16) y es capaz de controlar los caudales respectivos de catalizador y de otro agente para controlar la viscosidad (cuando se usa) en la mezcla de reacción.

Durante el uso, los monómeros y/u oligómeros se alimentan a través del intercambiador de calor (25) por la vía (10) y cuando se requiere se introducen en la mezcla de reacción agentes para controlar la viscosidad en los premezcladores (11) y (12). La mezcla de reacción se alimenta al atomizador (9), junto con algo de aire comprimido por la vía (8). Un suministro separado de aire caliente comprimido por la vía (6) fuerza a la mezcla de reacción atomizada a espumar y es forzada a través de la cámara de reacción (3) a un caudal constante. En el medio de salida (5) se añade un agente de neutralización a través de la vía (19) en la mezcla de polímero y de aire semejante a una espuma. La mezcla resultante neutralizada se desairea (21) a continuación, se filtra (22) y se recoge en tambores. El medio de control (24) monitoriza el valor de E, recibiendo una señal desde un transmisor de presión conectado al manómetro, con vistas a mantener un valor de la pérdida de carga sustancialmente constante. En el caso de que se produzca un cambio en la pérdida de carga, el medio de control (24) da una señal a la bomba ((15) para el catalizador) variablemente controlada del agente para controlar la viscosidad y la bomba (15) ejecuta un cambio compensador del caudal para compensar el cambio en el valor de E y retornar la pérdida de carga de nuevo al valor predeterminado ($E=0$), asegurando de este modo que la viscosidad del polímero resultante esté dentro del intervalo requerido.

Con referencia ahora a la fig. 2, el gráfico 2a muestra que el procedimiento de polimerización ha estado ejecutándose con una pérdida de carga estable de 4000 milibares (mbar, 4×10^5 Pa) durante t_x horas, es decir $E = 0$ y por lo tanto durante este período se ha introducido en el premezclador (11) un caudal constante de agente para controlar la viscosidad, en este caso un catalizador. Sin embargo, como se pone de manifiesto tanto en la fig. 2a como en la 2b, en el tiempo t_x , la presión comienza a aumentar linealmente con el tiempo.

El medio de control (24) impulsa la introducción de una cantidad compensadora de catalizador a través de la bomba (15). El efecto de las diferentes funciones de control que se describieron en la descripción se muestra en la fig. 3 en la que la Fig. 3a muestra que la función de control proporcional (P) da lugar a una reducción constante del flujo de catalizador proporcional al error de control. La función de control integral (I) (fig 3b) ajusta inicialmente el flujo de catalizador para que sea más lento que el control P, pero lo ajusta más y más rápido cuando el error de control continúa aumentando. La función de control diferencial (D) (fig. 3c) provoca un cambio escalonado del flujo de catalizador. El cambio global del caudal es el resultado acumulativo según la ecuación 6 anterior.

Se ha determinado que el valor de la anchura proporcional de banda (PB) para la condensación de polímeros puramente OH no es una constante y por lo tanto se requieren precauciones para un arranque suave de la unidad. Esto es porque en tales sistemas el agente para controlar la viscosidad es usualmente un catalizador y en la fase inicial del procedimiento, cuando el sistema está comenzando a funcionar, es necesario ajustar el caudal de catalizador muy rápidamente al inicio del procedimiento (particularmente en los casos que requieran altas dosis iniciales de catalizador) y más lentamente cuando el procedimiento es estable (bajas dosis de catalizador). Para superar este problema, el valor de la anchura proporcional de banda se ajusta según el valor de salida, como se indica en la tabla 1.

TABLA 1

Anchura proporcional de banda para diferentes valores de salida	
Calor de salida (%)	PB
0	2.500
6	2.500
12	1250
26	580
50	300
99	150

ES 2 309 038 T3

Usualmente, no se requiere lo anterior en los casos en los que el agente para controlar la viscosidad usado para compensar E sea un agente bloqueante de los extremos de la cadena ya que el catalizador se está usualmente añadiendo al sistema a un caudal constante. Se advertirá que el valor de la anchura proporcional de banda es bajo cuando OV es alto, lo cual quiere decir que tras el inicio de una reacción OV es alto ya que la presión es significativamente inferior a SV y como tal hay una gran acción del control proporcional. Sin embargo, cuando el sistema ha alcanzado un estado estacionario, OV es pequeño y se aplica una alta anchura proporcional de banda (es decir, baja acción del control proporcional).

10 Ejemplo 1

Este ejemplo describe la policondensación de un polímero tipo polidimetilsiloxano con sus grupos OH finales bloqueados con una viscosidad de 330000 mm²/s (intervalo diana 300000 a 360000 mm²/s) usando un reactor que tiene una espiral helicoidal de 5 0mm de diámetro interno y una longitud de aproximadamente 25 m.

Los silanol monómeros y/u oligómeros de silanol lineales de baja viscosidad (viscosidad 70 mm²/s) se alimentaron a lo largo del medio de suministro hasta el medio de entrada a un caudal controlado de 450 kg/hora. Los monómeros y/u oligómeros se calentaron y recircularon en un intercambiador de calor antes de su introducción en un premezclador para mezclarlos con el catalizador. La temperatura requerida fue 155°C.

El aire usado para forzar a la mezcla de reacción/polímero a través de la cámara de reacción se calentó a una temperatura de 200°C en un intercambiador de calor antes de su introducción en la cámara de reacción. Una vez se alcanzaron tanto la temperatura requerida de la mezcla de reacción como la del aire, se introdujo el catalizador en la corriente de monómeros y/u oligómeros. El catalizador, un cloruro de fosfonitrilo, se añadió a la corriente de monómeros y/u oligómeros en una cantidad de 40 g por litro de diclorometano. El caudal del catalizador fue impulsado por una bomba Prominent® micro gamma que a su vez estaba controlada por medio de una señal de 4/20 mA desde una unidad de control Fisher & Porter modelo 5000.

El valor de SV en la cámara de reacción se programó a aproximadamente 2750 mbar.

La reacción de policondensación transcurrió a bajas concentraciones de silanol (es decir, alta viscosidad) impulsada por la corriente de aire caliente a un caudal de 175 Nm³/hora.

La reacción de condensación que se produjo dentro de la cámara de reacción condujo a un aumento de la viscosidad y por lo tanto a una pérdida de carga PV en el reactor cuando los caudales y las temperaturas se mantenían constantes. El sistema tenía un tiempo de respuesta muy corto y el valor de E se mantuvo en sustancialmente cero aumentando o disminuyendo el caudal de introducción de catalizador en los monómeros y/u oligómeros en respuesta a cambios en el valor de E. En el medio de salida, se inyectó en el polímero una mezcla de 144 g/litro de trihexilamina diluida en el fluido decametildiclopentasiloxano para neutralizar el catalizador formando de este modo un polímero estable. Para asegurar una buena dispersión del agente de neutralización en el polímero se usó un mezclador dinámico. Finalmente, el polímero se separó del aire es un separador.

45 Ejemplo 2

Producción de polímero con los extremos de las cadenas bloqueados con grupos trimetilo con una viscosidad de 60000 (intervalo 57.000 a 63000) usando una cámara de reacción de 25 de longitud que tenía un diámetro interno de 50 mm.

En este ejemplo, la introducción del caudal de catalizador se mantuvo en un caudal constante y el agente para controlar la viscosidad en el que se confiaba para compensar los cambios en la pérdida de carga fue el agente bloqueante de los extremos de las cadenas, un polidimetilsiloxano con los extremos de las cadenas bloqueados con grupos trimetilsiloxano con una viscosidad de 50 mm²/s. El caudal inicial de agente bloqueante de los extremos de las cadenas en los monómeros y/u oligómeros fue ~ 10 kg/hora. En este caso, se estaban produciendo tanto la reacción de condensación como la de reordenamiento y por tanto si la pérdida de carga fuera a aumentar la viscosidad aumentaría y sería necesario aumentar la cantidad de agente bloqueante de los extremos de las cadenas en el sistema. El procedimiento emprendido fue básicamente el mismo que el descrito en el ejemplo 1 aunque el caudal de la mezcla de reacción/polímero fue 250 kg/hora a una temperatura de 170°C y el caudal de aire fue 250 Nm³/hora a 200°C. El catalizador, de nuevo un cloruro de fosfonitrilo, diluido con diclorometano a una concentración de 40 g/litro, se alimentó en la corriente de monómero y/u oligómeros a un caudal constante de 2 mL/min.

Se añadió al polímero un agente de neutralización en el medio de salida. El agente de neutralización fue una mezcla de 144 g/litro de trihexilamina en decametildiclopentasiloxano y se introdujo a un caudal de 5 mL/min. El valor de SV fue 1930 mbar. La tabla 2 muestra la variación de la viscosidad del polímero resultante durante un período de 28 horas. Una representación gráfica de la tabla 2 se proporciona como figura 4.

ES 2 309 038 T3

TABLA 2

Tiempo (h)	Viscosidad (cP)
1	57669
2	57800
3	58994
4	59111
5	59242
6	57276
7	58194
8	58456
9	57538
10	56752
11	57931
12	57276
13	57141
14	57407
15	57276
16	57669
17	57230
18	56752
19	56490
20	58456
21	58856
22	58718
23	60029
24	56490
25	58456
26	58952
27	56490
28	58635
En promedio 57903 = 59694	

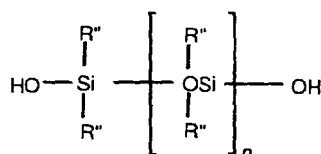
REIVINDICACIONES

1. Una unidad basada en un reactor estático de polimerización en continuo, para la producción de polímeros líquidos en un intervalo de viscosidades predeterminado, la cual comprende
 - i) un reactor (1) que comprende un medio de entrada (2), una cámara de reacción hueca alargada (3), y un medio de salida (5)
 - ii) un medio de suministro (10, 25) para suministrar monómeros y/u oligómeros al medio de entrada (2), estando dicho medio de entrada (2) adaptado para la introducción de una mezcla de reacción en la cámara de reacción (3), y
 - iii) medios para introducir al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro para formar una mezcla de reacción con monómeros y/u oligómeros (11, 13, 15, 12, 14, 16);**caracterizada** porque la unidad se adapta para mantener valores de temperatura y caudal de cualquier mezcla de reacción/polímero en la cámara de reacción (3) sustancialmente constantes y porque se proporciona un medio de control (24) adaptado para detectar cualquier variación de un valor de pérdida de carga predeterminado entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5) y, si tal variación se produjera, para computar y controlar un caudal compensador de introducción de uno o más de al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro, provocando dicho caudal compensador que la pérdida de carga entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5) vuelva al valor predeterminado.
2. Una unidad reactor (1) según la reivindicación 1, en la que la mezcla de reacción se mezcla con un gas presurizado (6, 7) precalentado en el medio de entrada (2), usándose el gas para forzar a la mezcla de reacción/polímero a través de la cámara de reacción (3) del reactor (1).
3. Una unidad reactor según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** además porque al medio de entrada (9) se le equipa con un suministro de un gas inerte (8), adaptado para provocar que la mezcla de reacción alcance una consistencia semejante a una espuma.
4. Una unidad reactor según cualquier reivindicación precedente, en la que el medio para introducir al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro comprende una bomba (15, 16) que está adaptada para recibir y procesar una señal desde el medio de control (24), señal que indica el caudal del agente para controlar la viscosidad que pasa a través de la bomba.
5. Una unidad reactor según cualquier reivindicación precedente, en la que la cámara de reacción (3) es un cilindro hueco que tiene un diámetro de 20 a 250 mm y una longitud de 250 a 20.000 mm, y en la que la longitud es al menos dos veces el tamaño del diámetro.
6. Una unidad reactor según cualquier reivindicación precedente, en la que el medio de control (24) es un sistema basado en un ordenador, capaz de monitorizar la pérdida de carga en la cámara de reacción (3) recibiendo información de la pérdida de carga desde un medio que detecta la presión y estando programado tal que dicho medio de control (24) sea capaz de trasladar la información recibida en una forma que le permita calcular un caudal de compensación de agente para controlar la viscosidad y transmitir una señal que detalle el resultado del cálculo en una forma adecuada para provocar que el medio (15, 16) para introducir cada agente para controlar la viscosidad en un premezclador (11, 12) inicie el caudal de compensación.
7. Una unidad reactor según la reivindicación 6, en la que el medio para detectar la presión comprende un manómetro capaz de detectar periódica o continuamente un valor de la pérdida de carga entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5) y un transmisor de presión adaptado para transmitir el valor al medio de control.
8. Un procedimiento para fabricar polímeros líquidos dentro de un intervalo de viscosidades predeterminado en un reactor de polimerización, que comprende:
 - añadir uno o más agentes para controlar la viscosidad, vía un medio para introducir dicho agente para controlar la viscosidad, en una corriente de monómeros y/u oligómeros a un caudal variable, para formar una mezcla de reacción,
 - alimentar la mezcla de reacción a través de un medio de entrada (2) a la cámara de reacción (3),
 - provocar que la mezcla de reacción polimerice en la cámara de reacción (3) y recoger el polímero resultante en un medio de salida (5) del reactor de polimerización**caracterizado** porque los caudales y las temperaturas de la mezcla de reacción/polímero se mantienen en valores sustancialmente constantes, y porque los valores de la pérdida de carga entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5) se monitorizan mediante un medio de control (24) que está adaptado para detectar variaciones en dicha

pérdida de carga desde un valor predeterminado, y si tales variaciones se produjeran, para computar y controlar un caudal de compensación de introducción de uno o más de al menos un agente para controlar la viscosidad, provocando dicho caudal de compensación que la pérdida de carga entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5) vuelva al valor predeterminado.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que los polímeros son materiales tipo organosiloxanos líquidos fabricados por polimerización de compuestos de organosilicio que tienen radicales -OR enlazados al átomo de silicio, en los que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, siempre que al menos algunos de los grupos R sean átomos de hidrógeno.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en la que los compuestos de organosilicio comprenden materiales tipo polidiorganosiloxanos lineales de cadena corta que tienen grupos finales silanol, que tienen la fórmula general media



en la que n es un número entero que tiene un valor de no más que 100 y cada R'' es un sustituyente orgánico enlazado al átomo de silicio.

11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el agente para controlar la viscosidad es un activante tal como un catalizador y/o un agente bloqueante de los grupos finales de la cadena.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador se selecciona de ácido dodecylbencenosulfónico, n-hexilamina, tetrametilguanidina, carboxilatos de rubidio o de cesio, hidróxidos de magnesio, calcio o estroncio, catalizadores tipo cloruro de fosfonitrilo, que tienen la fórmula general $[\text{X}(\text{PX}_2=\text{N})_s\text{PX}_3]^+[\text{MX}_{(v-t+1)}\text{R}^{\text{III}}]^-$, en la que X denota un átomo de halógeno, M es un elemento que tiene una electronegatividad de 1,0 a 2,0 según la escala de Pauling, R^{III} es un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, s tiene un valor de 1 a 6, v es la valencia o estado de oxidación de M y t tiene un valor de 0 a v-1.

13. Un procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, en el que el agente bloqueante de los grupos finales de la cadena se selecciona de un triorganoalcoxi silano, un triorganosilanol, materiales tipo polidiorganosiloxanos, que tienen bloqueados los grupos finales de la cadena con un grupo triorganosiloxano en un extremo y un grupo hidroxil-diorganosiloxano en el otro extremo, polidiorganosiloxanos que sólo tienen grupos finales tipo triorganosiloxano y un silazano.

14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 30°C a 300°C.

15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el ajuste en el valor de agente para controlar la viscosidad añadido es una función de la fórmula

$$OV = \frac{100}{PB} \left[(SP - PV) + \frac{1}{T_i} \int_0^t (SP - PV) * dt - T_d * \frac{dPV}{dt} \right]$$

en la que OV es un porcentaje del caudal máximo del medio para introducir dicho agente para controlar la viscosidad, PB es una anchura proporcional de banda, SP es un valor del punto de consigna, PV es un valor del procedimiento, T_i es el tiempo integral y T_d es el tiempo diferencial.

16. Un medio de control para controlar la viscosidad del polímero fabricado en una unidad basada en un reactor estático de polimerización en continuo, comprendiendo dicha unidad reactor:

- i) un reactor (1) que tiene un medio de entrada (2), una cámara de reacción hueca alargada (3), y un medio de salida (5)
- ii) un medio de suministro (10, 25) para suministrar monómeros y/u oligómeros al medio de entrada (2), estando dicho medio de entrada (2) adaptado para la introducción de una mezcla de reacción en la cámara de reacción (3), y

ES 2 309 038 T3

iii) medios para introducir al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro para formar una mezcla de reacción con monómeros y/u oligómeros (11, 13, 15, 12, 14, 16);

comprendiendo dicho medio de control al menos un detector de presión en el reactor (1) adaptado para medir la presión en el medio de entrada (2) y en el medio de salida (5), una unidad de control adaptada para recibir datos del o de los detectores de presión y monitorizar la pérdida de carga entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5), y enviar una señal al medio de introducir al menos un agente para controlar la viscosidad para proporcionar un caudal de compensación de introducción de uno o más de los al menos un agente para controlar la viscosidad en el medio de suministro, provocando dicho caudal de compensación la pérdida de carga entre el medio de entrada (2) y el medio de salida (5) vuelva a un valor dentro del valor predeterminado, manteniendo de este modo la viscosidad del polímero formado en la unidad reactor en un intervalo de viscosidades predeterminado.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

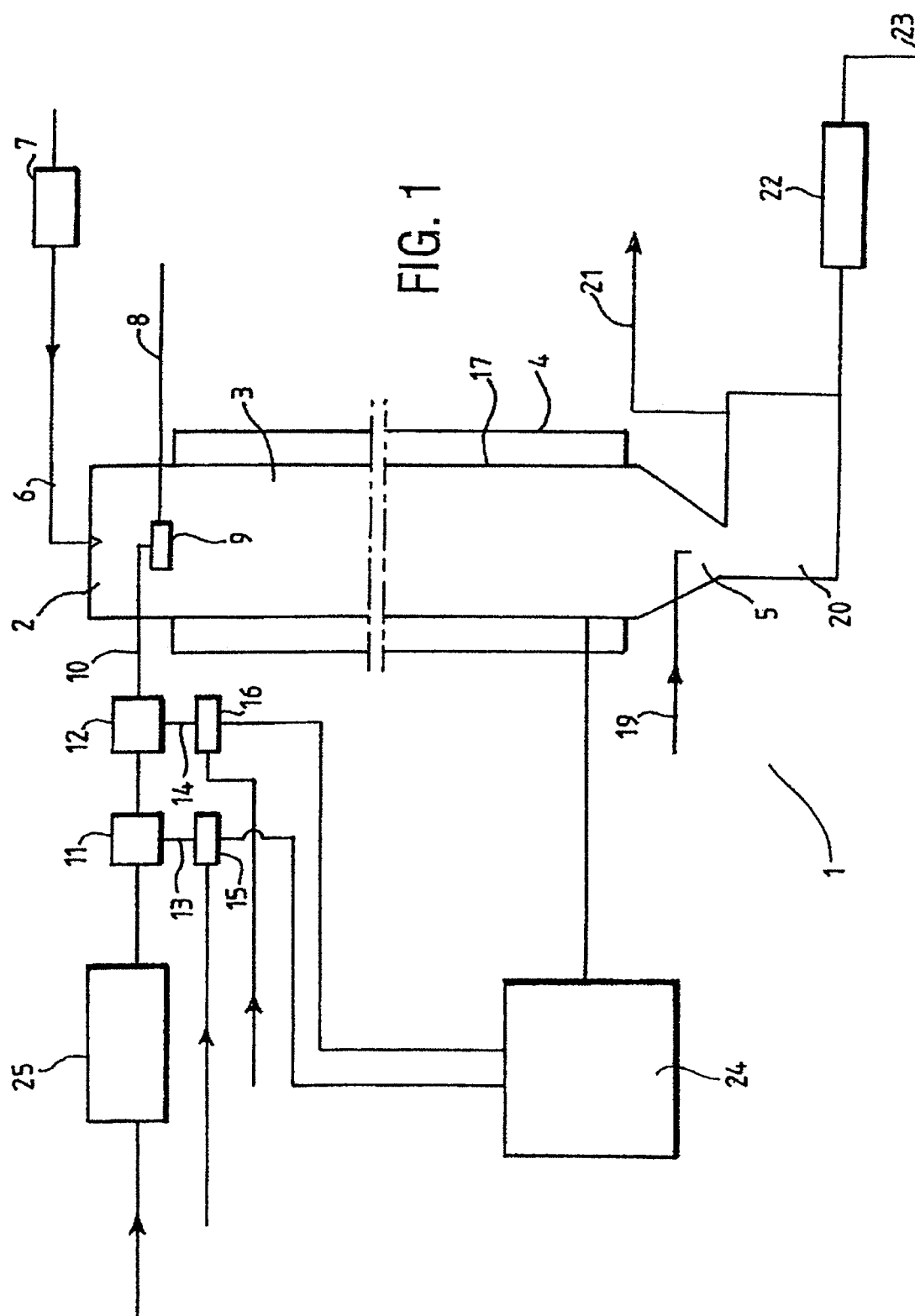


Fig. 2

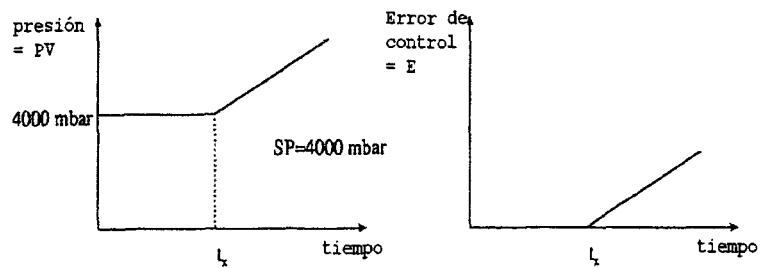


Fig. 2a

Fig 2b

Fig. 3

Fig. 3a

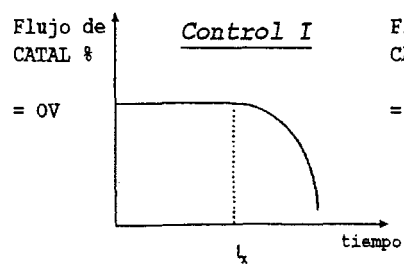
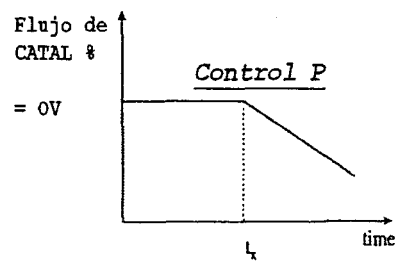


Fig.3b

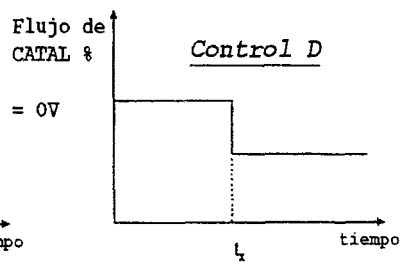


Fig. 3c

Fig 4

