

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A1
	<b>465995</b>	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	14.1.78	

A1 465.995 / 780916 C 08 F 2/02

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
77/00412	15.1.77	Holanda

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08 F	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTINUA EN MASA DE UNO O MAS COMPUESTOS POLIMERIZABLES"

(71) SOLICITANTE (S)

SYNRES INTERNATIONAL, B.V. (2872 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Slachthuisweg 30, Hoek van Holland, Holanda

(72) INVENTOR (ES)

John William Brady, Pieter Eysberg y Johan Diedrich Logemann

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.808)

El invento se refiere a un procedimiento para la polimerización continua en masa de monómeros olefinicamente insaturados.

5 Un procedimiento de esta clase es particularmente importante para polímeros que son empleados en el estado sólido, por ejemplo como material de moldeo o en agentes para recubrimiento en forma de polvo, o que se destinan a emplearse en la forma de una solución o dispersión en un disolvente no apropiado como medio para llevar a cabo una polimerización en solución o una polimerización en emulsión. Es usual que estos polímeros sean preparados por polimerización en un disolvente inerte, que es subsiguientemente evaporado.

15 Sería preferible la preparación por polimerización en masa. No obstante, la polimerización discontinua en masa en un reactor con sistema de agitación es difícil de realizar por causa de problemas para la descarga del calor desarrollado por polimerización y por la agitación.

20 Ya se ha propuesto llevar a cabo la polimerización continua haciendo pasar los monómeros y el iniciador requerido, el regulador de longitud de cadena y otros aditivos, a través de un largo tubo calentado, o suministrándolos a un extrusor tras haber sido polimerizados previamente a la forma de un jarabe. Sin embargo, es difícil  
25 preparar de esta manera un producto con una calidad constante y una composición homogénea, especialmente si se desea un bajo contenido de monómeros en el producto.

30 De acuerdo con el invento puede obtenerse un polímero calentando, en condiciones de polimerización, una mezcla líquida de uno o más compuestos polimerizables,

olefinicamente insaturados, al menos un iniciador de polimerización y, si se desea, otros aditivos usuales, estando entonces caracterizado el procedimiento por el hecho de que uno o más monómeros e iniciadores y, si se desea, otros aditivos, son suministrados continuamente a un reactor tubular provisto con elementos mezcladores estáticos, internos, en el cual reactor se mantiene una temperatura entre el punto de fusión del polímero que ha de ser formado y 300°C, así como una presión entre 2 atmósferas absolutas y 100 atmósferas absolutas, en que se devuelve como alimentación al reactor de un modo continuo entre 50% y 95% de la masa de reacción que abandona el tubo, y la masa de reacción remanente es descargada, y en que las condiciones de reacción se escogen de manera tal que la masa de reacción saliente tiene un grado de conversión de al menos 75%.

Juntamente con los elementos requeridos para recirculación de parte de la masa de reacción, el reactor tubular, que está provisto con elementos mezcladores estáticos, internos, forma un reactor con circulación.

Un polímero que todavía contenga 25% o menos, preferiblemente menos de 15%, de monómero, puede ser apropiado para tratamiento ulterior, posiblemente tras eliminación del monómero, por ejemplo mediante un tratamiento a una temperatura elevada y/o una presión disminuida. No obstante, de modo preferente, se preparan por el procedimiento de acuerdo con el invento polímeros que tienen un bajo contenido de monómeros, a saber como máximo 5% de monómero y más particularmente menos de 2% de monómero.

Es posible preparar dicho polímero en un reactor con cir-

culación mediante el procedimiento de acuerdo con el invento. No obstante, se puede también limitar el grado de conversión en un primer reactor con circulación a un valor, por ejemplo, entre 80 y 90%, y alimentar el producto de manera continua a un segundo reactor con circulación, que está diseñado y funciona análogamente al primer reactor con circulación. El procedimiento con dos reactores con circulación es preferido ya que en ese caso existen más posibilidades para variar las condiciones del procedimiento.

También el segundo reactor con circulación consiste en un tubo con elementos mezcladores estáticos internos, en que se mantiene una temperatura entre el punto de fusión del polímero y 300°C así como una presión entre 2 y 100 atmósferas absolutas, y en medios para devolver de manera continua 50 a 95% de la masa de reacción que abandona el tubo, de nuevo al sistema con circulación y descargar la porción remanente. Si se desea también, de acuerdo con el invento, se pueden emplear, dispuestos en serie, más reactores con circulación. El grado de conversión en el segundo, respectivamente el último, reactor es preferiblemente al menos de 95% y más particularmente al menos de 98%.

Se entiende que el grado de conversión significa el porcentaje de monómero polimerizado. Si aparte del monómero sólo se suministra al reactor una pequeña cantidad de otros compuestos, el grado de conversión es casi igual al porcentaje en peso de polímero en la masa de reacción.

Con el procedimiento de acuerdo con el invento

se obtiene un producto homogéneo de composición constante cuyo contenido de monómeros puede ser muy bajo.

En el procedimiento de acuerdo con el invento son esenciales tanto la recirculación como el empleo de un mezclador estático. Es muy importante el hecho de que, como resultado de esto, la alimentación relativamente fría, que contiene monómero e iniciador, es mezclada rápidamente con la masa de reacción recirculada caliente. Esto hace posible emplear un iniciador que sea muy activo a la temperatura que reina en el reactor, por lo que se logra una elevada conversión con un corto tiempo de permanencia.

Si el iniciador y el monómero se calientan lentamente, tal como por ejemplo en un reactor tubular simple, el iniciador actúa demasiado pronto y sólo se alcanza una baja conversión. Por la combinación de recirculación y un mezclador estático se evitan picos de temperatura y se obtiene un producto homogéneo. El corto tiempo de permanencia y el buen control de temperaturas son en particular favorables para la preparación de polímeros que tienden a una degradación térmica de los enlaces. El equipo empleado consiste principalmente en un tubo con elementos mezcladores estáticos así como una bomba de circulación, y es poco costoso. El consumo de energía es bajo, comparado con procedimientos en los cuales se hace uso de un extrusor.

El volumen de todo el sistema es relativamente pequeño, por lo que prontamente después de la puesta en marcha se alcanza un estado estable y es fácil el cambio desde la producción de un tipo de polímero a la de otro tipo. Asimismo, el procedimiento es muy flexible. Aparte de las evidentes variaciones de temperatura, de suministro

de monómero y catalizador, también se puede hacer variar la cantidad de masa de reacción recirculada. Se pueden lograr tiempos de permanencia entre un minuto y tres cuartos de hora o más. Un control adicional de la polimerización es posible añadiendo cantidades adicionales de monómero y/o iniciador u otros aditivos al reactor con circulación en uno o más lugares intermedios, o, en el caso en el que se utilicen varios reactores con circulación dispuestos en serie, suministrando también monómero y/o iniciador, y/u otros compuestos al segundo o subsiguiente reactor con circulación. El equipo empleado en el procedimiento puede ser usado dentro de un amplio margen de viscosidades, por lo que se pueden preparar polímeros con diferentes pesos moleculares. Considerando que el procedimiento se lleva a cabo a una presión elevada, también se pueden emplear monómeros de bajo punto de ebullición.

Como monómeros pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con el invento compuestos insaturados polimerizables que, en las condiciones de polimerización, no son volátiles o son poco volátiles y son líquidos o solubles en los otros componentes de la alimentación. Principalmente, han de considerarse monómeros vinílicos. Ejemplos de monómeros apropiados que no tienen otros grupos reactivos aparte de la insaturación olefínica, son estireno, alfa-metilestireno, vinyl-tolueno, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes que contienen 1 a 18 átomos de carbono, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, dimetacrilato de etilengli-

col, y ésteres de otros ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados, tales como fumarato de dietilo, fumarato de diisobutilo, o maleato de di-n-butilo. Si la polimerización se lleva a cabo a una presión grandemente acrecentada, también han de considerarse monómeros de punto de ebullición ligeramente más inferior tales como acetato de vinilo y hexeno-1. Además, pueden emplearse también monómeros que contengan grupos reactivos, con tal que se observe que no se produzcan reacciones indeseables durante la polimerización. Ejemplos de dichos monómeros son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, anhídrido de ácido maleico, acrilamida, metacrilamida, acrilato o metacrilato de glicidilo, acrilato y metacrilato de hidroxietilo, acrilato y metacrilato de hidroxipropilo, glicerín-monoalil-éter y similares.

Como iniciador han de considerarse los iniciadores usuales, principalmente compuestos peroxídicos y compuestos azoicos.

Ejemplos de ellos son perbenzostato de butilo terciario, peróxido de di-butilo terciario, peróxido de benzóilo, azobis-isobutironitrilo. La cantidad total de iniciador requerido puede ser añadida juntamente con la alimentación de monómeros. No obstante, también se puede añadir a la alimentación una menor cantidad de iniciador, añadiéndose entonces iniciador adicional al reactor con circulación en un lugar intermedio, a saber en un lugar situado entre la alimentación de monómeros y la descarga de masa de reacción, y/o añadiéndose dicho iniciador adicional a un segundo o subsiguiente reactor con circulación si lo hay.

Mediante la utilización de iniciadores con diferentes temperaturas de puesta en funcionamiento ó diferentes períodos de descomposición de la mitad semi-vida, o mediante el suministro del mismo iniciador o de diferentes iniciadores en diversos lugares, puede lograrse una conversión óptima y se pueden hacer variar las propiedades del producto. La introducción de iniciador en diversos lugares puede ser favorable para un apropiado control de la temperatura, especialmente si se utilizan iniciadores muy activos.

Tal como es usual en la polimerización de monómeros vinílicos, aquí se puede añadir también un regulador de longitud de cadena. Los compuestos usuales pueden ser empleados para este fin. Ejemplos de ellos son n-butilmercaptano, ter.-amilmercaptano, n-octilmercaptano. También pueden emplearse los reguladores de longitud de cadena ligeramente menos activos, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,5, dietilenglicol-monobutil-éter, y alcoholes alifáticos de elevado punto de ebullición. Además, estos compuestos tienen un efecto físico reductor de la viscosidad.

Adicionalmente pueden añadirse otros compuestos en tanto que éstos no perturben la polimerización, tales como plastificantes, estabilizadores, pigmentos, polímeros o compuestos que conduzcan a reticulación del polímero a una temperatura por encima de la temperatura de polimerización. También, puede añadirse una pequeña cantidad de un disolvente de alto punto de ebullición, particularmente si la presencia del mismo en el producto final no tiene ningún efecto perturbador o incluso es

favorable, por ejemplo acetato de butilglicol.

5 También pueden añadirse componentes reactivos en las condiciones de polimerización, tales como ácidos grasos superiores insaturados, resinas alcídicas, poliésteres, polibutadieno u otros polímeros. Estos compuestos son completamente recogidos por la polimerización o actúan como polímero de injerto. Además, también es posible que una mezcla de monómeros ya parcialmente polimerizados sea empleada como alimentación.

10 En el procedimiento de acuerdo con el invento se emplean reactores que consisten en un tubo con elementos mezcladores estáticos internos. Estos elementos pueden consistir en barras o placas perforadas, pero, preferiblemente, se utiliza como reactor un tubo que contiene  
15 elementos mezcladores internos, el cual con una resistencia a la circulación lo más baja posible, hace que la masa de reacción sea dividida en varias corrientes y vuelva a ser combinada, con cambio en la dirección de circulación. Ejemplos de ellos son los mezcladores estáticos, que son vendidos, entre otros, por Kenics Corporation, Estados Unidos, Sulzer Freres AG, Suiza, y Charles Ross and Son Co., Estados Unidos. Con estos mezcladores estáticos, la energía requerida para la circulación es relativamente baja, al tiempo que todavía tienen lugar un  
20 mezclado apropiado y una transferencia de calor apropiada. Estos mezcladores pueden ser suministrados en diferentes tamaños.

25 La recirculación de parte de la masa de reacción y la circulación por los mezcladores estáticos se pueden llevar a cabo con un dispositivo apropiado para  
30

el transporte de materiales viscosos, por ejemplo una bomba de engranajes o una bomba de tornillo sin fin. En la mayor parte de los casos, la cantidad total de monómeros, iniciadores y posibles aditivos se puede añadir al comienzo del (primer) reactor con circulación, en la forma de una corriente previamente mezclada a través de un canal de alimentación, o como corrientes separadas a través de varios canales de alimentación. No obstante, tal como antes se ha descrito, parte de los monómeros o del iniciador se puede suministrar también al reactor en un lugar intermedio. También, si se utilizan dos o más reactores con circulación conectados en serie, todos los componentes pueden ser suministrados al primer reactor. No obstante, en esta forma de realización pueden lograrse buenos resultados añadiendo uno o más monómeros o iniciador al segundo reactor o a un subsiguiente reactor.

La temperatura en el reactor o reactores con circulación se encuentra generalmente entre el punto de fusión del monómero que ha de formarse y  $300^{\circ}\text{C}$ , y es mantenida enfriando o calentando el tubo de reactor. También es posible que un cierto perfil de temperaturas sea mantenido a lo largo de varias zonas del reactor. Preferentemente, la temperatura se encuentra entre  $150$  y  $225^{\circ}\text{C}$ . Si se hace uso de varios reactores con circulación conectados en serie, la temperatura puede tener un valor diferente en los diversos reactores.

Generalmente, la presión en el reactor o reactores se encuentra entre 2 y 100 atmósferas absolutas y depende, entre otras cosas, del tipo de mezclador estático, de la velocidad de circulación, de la temperatura y de la

viscosidad de la masa de reacción. En la mayor parte de los casos la presión asciende a 5-50 atmósferas absolutas. Si se emplean monómeros relativamente volátiles u otros aditivos, puede emplearse una presión entre 10 y 75 atmósferas absolutas.

El tiempo medio de permanencia por reactor con circulación, definido como el volumen del reactor dividido por el volumen de la alimentación suministrada por unidad de tiempo, se puede hacer variar entre 1 minuto y 45 o más minutos, y asciende por regla general a un valor entre 5 y 20 minutos.

Con una cantidad constante de alimentación la proporción de producto recirculado puede ser hecha variar mediante variación de la velocidad de circulación en el reactor con circulación, con la ayuda de la bomba. En general se puede recircular entre 50% y 95% de la masa de reacción que sale del tubo mezclador. Un menor porcentaje conduce prontamente a picos de temperatura y a una eficacia disminuida del iniciador, y un porcentaje mayor no ofrece ninguna ventaja esencial. Preferiblemente, se recircula entre 75% y 90% de la masa de reacción. Si se emplean en serie varios reactores con circulación, la relación de recirculación en cada reactor puede ser ajustada a un valor por separado.

El procedimiento de acuerdo con el invento será explicado con la ayuda de la figura 1.

A través de la conducción 1 y/o de la conducción 2 se suministran continuamente monómeros, iniciador y, posiblemente, otros aditivos, a un tubo 3 que está provisto con elementos mezcladores estáticos, internos.

Desde este tubo, la masa de reacción circula a través de la conducción 4 a un segundo tubo 5 provisto con elementos mezcladores estáticos internos. Si se requiere, también pueden suministrarse a través de la conducción 6 iniciador u otros compuestos. A través de la conducción 7 la masa de reacción circula a una bomba 8, la cual, a través de la conducción 9, impulsa la masa nuevamente al tubo 3, en donde es mezclada con los reaccionantes de nueva aportación. Parte de la masa de reacción es evacuada continuamente del sistema con circulación a través de la conducción 10 y es hecha pasar a un segundo sistema con circulación. Las referencias 11 a 20 inclusive indican elementos similares, que tienen la misma función, que las referencias 1 a 10 inclusive. En este segundo sistema con circulación, no obstante, es opcional el suministro de monómero de nueva aportación y/o de iniciador a través de la conducción 11 ó 12. A través de la conducción 20 -en que está instalada una válvula de control 21 con la ayuda de la cual puede ajustarse la presión del sistema- el producto continuamente descargado del segundo sistema con circulación afluye a un dispositivo de tratamiento 22. Allí, el producto es enfriado y transformado en polvos o escamas, y es descargado por la conducción 23. Si se requiere, el producto, antes del enfriamiento, puede pasar primero a una zona de desgasificación, en que se eliminan componentes de bajo peso molecular.

No se han incluido en la figura las provisiones para mezclar previamente los reaccionantes y darles la presión requerida, ni tampoco provisiones para regular la temperatura, dispositivos de seguridad, ni equipos de me-

dición y control. Si se emplea un único sistema con circulación, la conducción 10 conecta directamente con la válvula de control 21 y el dispositivo de tratamiento 22.

5 Desde luego, en lugar de dos tubos mezcladores rectos como se muestran en los dibujos, se puede emplear un tubo recto, varios tubos o un tubo curvo. También, varios tubos mezcladores pueden ser dispuestos en paralelo en un sistema con circulación.

10 En el aparato de la figura 1, la mayor parte de la polimerización se produce en la primera parte del primer mezclador estático, ya que hay un rápido mezclado de la masa de reacción recirculada con los monómeros de nueva aportación y el catalizador, de modo que la temperatura sube con rapidez a un valor por encima de la temperatura necesaria para activar el catalizador. Por lo tanto, el mezclador estático o la parte inferior de dicho mezclador puede considerarse como la zona de reacción principal, y el resto de este reactor de bucle así como el segundo reactor de bucle se pueden considerar como zonas de reacción secundarias o zonas "de igualado" o "de acabado".

15 En una segunda forma de realización del invento, ilustrada en la figura 2, están separadas físicamente la zona de reacción principal y la zona de reacción secundaria. Refiriéndose a la figura 2, los monómeros y el catalizador son añadidos a través de conductos 31 y 32, opcionalmente a través de una zona mezcladora, a la zona de reacción principal 41 que está provista con medios mezcladores estáticos internos. La masa de reacción recirculada es introducida en 41 a través de la bomba 38

y del conducto 39. Se produce un mezclado muy rápido y la polimerización es iniciada con liberación de calor. Desde la zona 41 la masa de reacción es alimentada a través del conducto 42 a la zona secundaria o de acabado constituida por zonas de reactor 33 y 35 así como el conducto de conexión 34. Al menos 40% hasta 70% de los monómeros son polimerizados en 41. El volumen de dicha zona 41 puede ser pequeño en comparación con el volumen combinado de 33 y 35, por ejemplo entre 5% y 25% de dicho volumen combinado. El resto del sistema de reacción es similar al sistema descrito en la figura 1. El tiempo de permanencia de la masa de reacción en la zona de reacción principal es corto y se desprende en esta zona una cantidad considerable de calor. El enfriamiento de la zona 41 tiene por consiguiente sólo un efecto limitado, y dicho enfriamiento puede ser omitido. La zona de reacción secundaria está provista con refrigeración externa. La temperatura de la masa de reacción recirculada es tal, en ambas formas de realización, que incluso después de mezclarse con la alimentación de nueva aportación, relativamente fría, la temperatura resultante es mayor que la temperatura de activación del catalizador.

El procedimiento de acuerdo con el invento será explicado con la ayuda de unos pocos ejemplos, pero sin quedar limitado a las formas de realización o productos que se describen en ellos.

Los experimentos descritos en los ejemplos se llevaron a cabo en una disposición tal como se muestra en la figura 1. Los tubos 3, 5 y 13 eran tubos de acero inoxidable con una longitud, respectivamente, de 41,6, 63

y 63 cm y un diámetro interior de 11,3 mm, provistos con elementos mezcladores estáticos internos (mezcladores estáticos Kenic, tipo 37-08-135, de Kenics Corporation, USA).

5 El tubo 15 era un tubo de 63 cm de longitud y un diámetro interno de 10 mm, sin elementos mezcladores. Las bombas 8 y 18 eran bombas de engranajes de suministro variable con un caudal de suministro variable entre 10 y 10 50 litros/hora. La presión ajustada con la ayuda de la válvula de control 21 es mencionada en los ejemplos como presión del sistema. Debido a la resistencia de los elementos mezcladores la presión medida al final del tubo 5 o del tubo 15 podría ser mayor que la presión del sistema. La diferencia de presiones con relación al primer y 15 al segundo sistemas con circulación se menciona también en los ejemplos. Ambos sistemas con circulación fueron enfriados con aceite, pero siendo limitada inintencionadamente la transferencia de calor. Las temperaturas más bajas fueron medidas detrás de la bomba 8 ó 18, y las temperaturas más altas al final del tubo 3 o del tubo 13. 20 Los monómeros, el iniciador y parte de los alcoholes que actúan como agentes de transferencia de cadena y reductores de viscosidad fueron suministrados al primer sistema con circulación a través de las conducciones 1 y 2. 25 Parte de los alcoholes fué suministrada en todos los ejemplos a través de los dispositivos de seguridad de presión, con el fin de evitar que éstos resultasen obstruidos. La composición de la alimentación, expresada en porcentaje en peso, se menciona en la tabla. En unos pocos 30 casos una parte del iniciador fué suministrada al segundo

sistema con circulación a través de la conducción ll.  
En todos los ejemplos la conversión después del primer sistema con circulación ascendía a más de 80%. El polímero formado fué retirado detrás de la válvula de control, 5  
enfriado sobre una placa metálica, y triturado. La polimerización fué iniciada suministrando primero un alcohol de alto punto de ebullición que todavía podría contener polímero disuelto, y aumentando lentamente el suministro de monómero y de iniciador. Tras aproximadamente 1 a 2 horas, 10  
se obtuvo un producto con una composición constante. La polimerización fué detenida disminuyendo el suministro de monómero y de iniciador, y suministrando un alcohol de alto punto de ebullición.

Mezcla nº.	1	2	3	4	5	6	7	8
Estireno	32,9	31,5	30,3	31,5	33,1	-	25,8	47,2
Metacrilato de etilo	12,9	15,1	14,5	15,1	16,3	86,0	20,5	16,1
Acido metacrílico	18,1	26,1	25,1	26,1	24,3	-	29,9	-
Acrilato de etilhexilo	24,6	-	-	-	11,1	-	13,2	6,3
Metacrilato de hidroxietilo	-	-	-	-	-	-	-	20,2
Alcohol decílico	-	14,8	18,0	14,8	-	-	-	-
Dietilenglicol	-	-	-	-	-	11,0	9,3	9,2
Dietilenglicolmonobutil-								
éter	2,9	-	-	-	2,9	-	-	-
Trimetilpentanodiol	7,6	11,0	10,6	11,0	10,0	-	-	-

(Continuación)

Mezcla nº.	1	2	3	4	5	6	7	8
1º sistema con circulación								
Iniciador A	-	-	-	-	0,1	-	0,3	0,4
B	-	-	-	1,5	1,7	2,8	0,8	0,5
C	0,7	1,5	1,5	-	0,4	-	-	-
2º sistema de circulación								
Iniciador A	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-
C	0,2	-	-	-	-	0,2	0,1	0,1

El iniciador A es peróxido de di-butilo terciario; el iniciador B es peróxido de benzóilo; el iniciador C es perbenzoato de butilo terciario.

5

Ejemplo I

2.984 cm<sup>3</sup> de una mezcla de monómeros, alcoholes y catalizador son suministrados por cada hora al equipo de polimerización arriba descrito. La composición de la mezcla es descrita en la tabla bajo el nº 1. La temperatura en el primer sistema con circulación ascendía a un valor entre 170 y 176°C y en el segundo sistema con circulación a un valor entre 178°C y 180°C. La presión del sistema había sido ajustada a 9,5 atmósferas absolutas. La diferencia de presiones sobre el primer sistema con circulación ascendía a aproximadamente 9,5 atmósferas absolutas y sobre el segundo sistema con circulación a aproximadamente 10 atmósferas absolutas. En ambos sistemas con circulación, la velocidad de circulación ascendió a 49,6 litros/hora.

10

15

20

El producto retirado era un polímero incoloro que tenía un punto de fusión de 136°C, que contenía menos de 0,9% en peso de monómero insaturado y 4% en peso de trimetilpentanodiol.

25

Ejemplo II

3.131 cm<sup>3</sup> de la mezcla descrita en la tabla bajo el nº 2 se suministraron por cada hora. En el primer sistema con circulación la temperatura ascendió a un valor entre 180°C y 184°C, y en el segundo sistema con circulación a un valor entre 190°C y 200°C. La presión del

30

sistema había sido ajustada a 9,5 atmósferas absolutas. En ambos sistemas con circulación la diferencia de presiones era menor de 0,5 atmósferas absolutas y la velocidad de circulación era de 49,6 litros/hora. El polímero incoloro, resultante, contenía menos de 1,3% en peso de monómero insaturado y aproximadamente 23% en peso de alcoholes.

#### Ejemplo III

Se repitió el método de acuerdo con el Ejemplo II pero con un suministro de 1.567 cm<sup>3</sup>/hora de la mezcla descrita en la tabla bajo el nº 3 y con una presión del sistema de 10 atmósferas absolutas. Se obtuvo un polímero incoloro que contenía menos de 1,2% en peso de monómero insaturado y aproximadamente 24% en peso de alcoholes.

#### Ejemplo IV

Se suministraron 3.134 cm<sup>3</sup> por hora de la mezcla descrita en la tabla bajo el nº 4. La temperatura en el primer sistema con circulación ascendió a un valor entre 156°C y 174°C y en el segundo sistema con circulación a un valor entre 180°C y 200°C. La presión en el sistema había sido ajustada a 9,8 atmósferas absolutas. La diferencia de presiones con respecto al primer sistema con circulación fué de 4 atmósferas absolutas, y con respecto al segundo sistema con circulación fué menor que 0,5 atmósferas absolutas. En ambos sistemas con circulación, la velocidad de circulación ascendió a 12,85 litros/hora. El polímero incoloro formado contenía menos de 1,0% en peso de monómero insaturado y aproximadamente 22% en peso

de alcoholes.

#### Ejemplo V

5 Se repitió el método de acuerdo con el ejemplo IV, pero ahora con una velocidad de circulación de 49,6 litros/hora en ambos sistemas con circulación. La temperatura en el primer sistema con circulación tenía un valor entre 159°C y 170°C, y en el segundo sistema con circulación estaba entre 188°C y 200°C. La presión del sistema había sido ajustada a 10,5 atmósferas absolutas. La diferencia de presiones con respecto al primer sistema con circulación fué de 14,5 atmósferas absolutas y con respecto al segundo sistema con circulación de 3,5 atmósferas absolutas.

10 El polímero incoloro formado contenía menos de 2,0% en peso de monómero insaturado y aproximadamente 24% en peso de alcoholes.

#### Ejemplo VI

20 Se suministraron 3.007 cm<sup>3</sup> por hora de la mezcla descrita en la tabla bajo el nº 5. La temperatura en el primer sistema con circulación ascendía a un valor entre 170°C y 175°C y en el segundo sistema con circulación a un valor de aproximadamente 200°C. La presión del sistema había sido ajustada a 8 atmósferas absolutas. En el primer sistema con circulación la diferencia de presiones ascendía a 22 atmósferas absolutas y en el segundo sistema con circulación a 7 atmósferas absolutas. En ambos sistemas con circulación la velocidad de circulación era de 30 46,9 litros/hora.

El polímero incoloro formado contenía menos de 0,4% en peso de monómero insaturado y 4% en peso de alcoholes.

5

#### Ejemplo VII

10

Se suministraron 1.425 cm<sup>3</sup> por hora de la mezcla descrita en la tabla bajo el nº 6. La temperatura en el primer sistema con circulación ascendió a un valor entre 154°C y 163°C y en el segundo sistema con circulación a un valor entre 196°C y 200°C. La presión del sistema había sido ajustada a 11 atmósferas absolutas. En el primer sistema con circulación la diferencia de presiones era de 23 atmósferas absolutas y en el segundo sistema con circulación era de 1,5 atmósferas absolutas. La velocidad de circulación en el primer sistema con circulación era de 35 litros/hora y en el segundo sistema con circulación de 49,6 litros/hora. El polímero incoloro formado contenía 4,1% en peso de metacrilato de metilo y 9% en peso de dioxitol.

15

20

#### Ejemplo VIII

25

Fueron suministrados 3.176 cm<sup>3</sup> por hora de la mezcla descrita en la tabla bajo el nº 7. La temperatura en el primer sistema con circulación ascendió a un valor entre 153°C y 173°C y en el segundo sistema con circulación a un valor entre 195°C y 200°C. La presión del sistema había sido ajustada a 6 atmósferas absolutas. La diferencia de presiones en el primer sistema con circulación ascendía a 14 atmósferas absolutas y en el segundo sistema con circulación a 7 atmósferas absolutas. La ve-

30

locidad de circulación ascendía a 14 litros/hora en el primer sistema con circulación y a 49,6 litros/hora en el segundo sistema con circulación.

5 El polímero incoloro formado contenía menos de 1,2% en peso de monómero insaturado y 7% en peso de dioxitol.

#### Ejemplo IX

10 Fueron suministrados 3.047 cm<sup>3</sup> por hora de la mezcla descrita en la tabla bajo el nº 8. La temperatura en el primer sistema con circulación estaba entre 157°C y 165°C y en el segundo sistema con circulación en aproximadamente 200°C. La presión del sistema había sido ajustada a 8 atmósferas absolutas. La diferencia de presiones  
15 ascendía a 4 atmósferas absolutas en el primer sistema con circulación y a 4,5 atmósferas absolutas en el segundo sistema con circulación. La velocidad de circulación era de 49,6 litros/hora en ambos sistemas con circulación. El polímero incoloro formado contenía menos de 0,5%  
20 en peso de monómero insaturado y 8% en peso de dioxitol.

Los polímeros obtenidos en los ejemplos I a VI inclusive son solubles en bases acuosas y pueden ser empleados en ceras para suelos. El poli(metacrilato de metilo) obtenido en el ejemplo VII puede ser empleado como  
25 material de moldeo o material para recubrimiento. El polímero obtenido en los ejemplos VIII y IX puede ser empleado como componente en agentes para recubrimiento o tintas, o como un aditivo a poliésteres insaturados.

## REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
5 tante de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la polimerización conti-  
nua en masa de uno o más compuestos polimerizables, olefi-  
nicamente insaturados, por calentamiento de una mezcla  
10 - que es líquida en las condiciones de reacción empleadas-  
de uno o más monómeros olefínicamente insaturados, al  
menos un iniciador de polimerización y, si se requieren,  
otros aditivos usuales, estando caracterizado este proce-  
dimiento por el hecho de que uno o más monómeros y un ini-  
15 ciador son suministrados continuamente a un reactor tubu-  
lar provisto con elementos mezcladores estáticos, inter-  
nos, en el cual reactor reina una temperatura entre el  
punto de fusión del polímero que ha de ser formado y 300°C  
así como una presión entre 2 y 100 atmósferas absolutas,  
20 y porque de 50 a 95% en peso de la masa de reacción que  
sale del tubo se devuelven de un modo continuo al reactor  
como alimentación, y la otra porción de la masa de reac-  
ción se descarga, escogiéndose las condiciones de reac-  
ción de manera tal que el grado de conversión de la masa  
25 de reacción saliente sea al menos de 75%.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, caracterizado porque se recircula continua-  
mente entre 70% y 90% de la masa de reacción saliente.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindi-  
30 caciones 1ª-2ª, caracterizado porque la presión en el

reactor asciende a valores entre 5 atmósferas absolutas y 50 atmósferas absolutas.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la temperatura en el reactor asciende a valores entre 150°C y 225°C.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque una cantidad adicional de iniciador y/o de monómero es suministrada en un lugar situado entre la entrada de la alimentación principal y la descarga de la masa de reacción.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la masa de reacción descargada del reactor es suministrada como alimentación a uno o más reactores subsiguientes que están conectados en serie y provistos con elementos mezcladores estáticos, internos, en los cuales reactores reina una temperatura entre el punto de fusión del polímero que se ha de formar y 300°C y una presión entre 2 atmósferas absolutas y 100 atmósferas absolutas, siendo devueltos continuamente de nuevo al mismo reactor, en calidad de alimentación, de 50 a 95% en peso de la masa de reacción descargada de cada reactor.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se suministra una cantidad adicional de monómero y/o de iniciador a uno o más de los reactores segundo o subsiguientes.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque el grado de conversión de la masa de reacción descargada del único reactor o del último reactor es al menos de 95%.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque uno o más monómeros y al menos un catalizador de polimerización son introducidos de modo continuo en una zona de reacción principal en que también se introduce masa de reacción recirculada a una temperatura por encima de la temperatura de la alimentación y por encima de la temperatura de activación del catalizador con lo cual se inicia prontamente la polimerización, después de lo cual la masa de reacción es hecha pasar a una zona secundaria, cuyo volumen es mayor que el volumen de la zona principal, en donde la masa es sometida a enfriamiento y a polimerización adicional y luego a recirculación de parte de la masa de reacción a la zona de reacción principal.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento para la polimerización continua en masa de uno o más compuestos polimerizables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14. ENE. 1978

P.A. Alberto de Elabur  
Por Poder

20

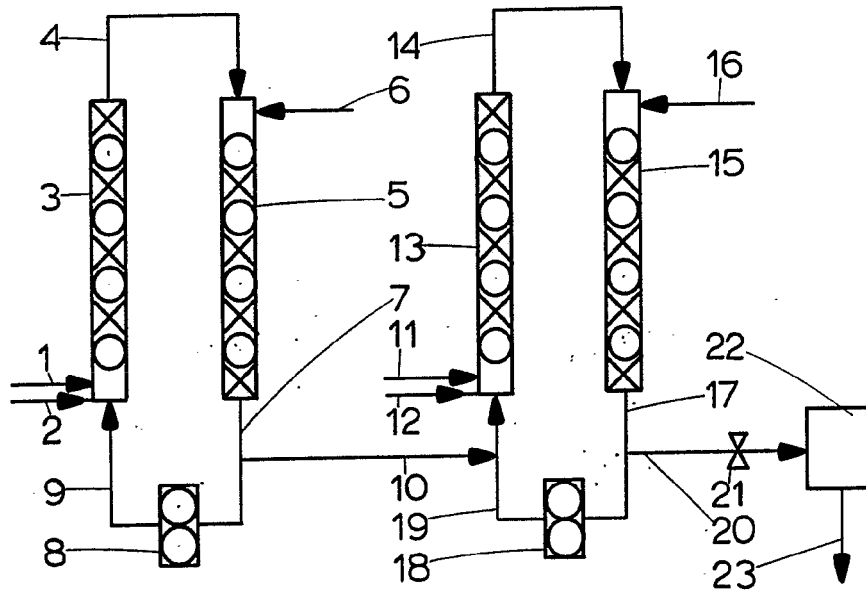


FIG.1

Alberto de Eizaburu  
For Pöder

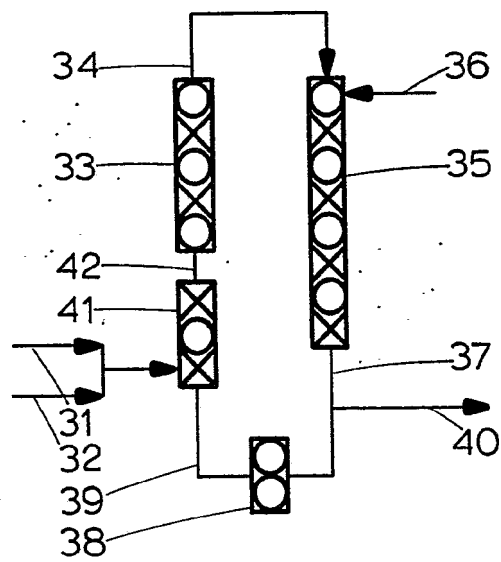


FIG.2

Alberto de Eizaburu  
Por Poder,