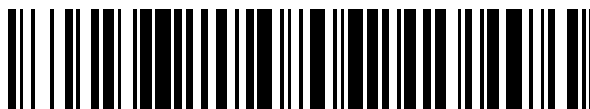


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 853**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/90 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2013** **PCT/JP2013/077007**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014** **WO14057869**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013** **E 13846042 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** **EP 2906616**

54 Título: **Método de fabricación de partículas, partículas y aparato de fabricación de partículas**

30 Prioridad:

10.10.2012 JP 2012225116

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

29.10.2018

73 Titular/es:

RICOH COMPANY, LTD. (100.0%)

3-6, Nakamagome 1-chome

Ohta-ku, Tokyo 143-8555, JP

72 Inventor/es:

OSAKA, KEIKO;

TANAKA, CHIAKI y

NEMOTO, TAICHI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 687 853 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

Método de fabricación de partículas, partículas y aparato de fabricación de partículas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de fabricación de partículas que contienen un polímero, a partículas fabricadas por el mismo método de fabricación, y a un aparato de fabricación de partículas.

10 **Antecedentes de la técnica**

Convencionalmente se ha sabido como granular un polímero en partículas y utilizar las partículas obtenidas como materiales para, por ejemplo, productos farmacéuticos y productos cosméticos, o como productos tales como tóneres electrofotográficos.

15 En un método conocido para la granulación de un polímero, un polímero se emulsiona con un disolvente orgánico (véase PTL 1). De acuerdo con este método, lactida, que es un monómero polimerizable por apertura de anillo, se polimeriza por apertura de anillo en un polímero, que se disuelve después en cloruro de metileno que actúa como un disolvente orgánico, se neutraliza con trietilamina, y después de esto, se emulsiona por emulsificación de inversión de fase con agua destilada añadida gota a gota y se mezcla en su interior. Sin embargo, de acuerdo con este método, el cloruro de metileno permanece en las partículas. Por lo tanto, las partículas no se pueden utilizar para los fines en los que cualquier residuo del disolvente orgánico es indeseado.

25 Un método conocido para la granulación de un polímero sin un disolvente orgánico utiliza un fluido compresible (véase PTL 2). De acuerdo con este método, el poliéster se calienta, funde, y se mezcla después con dióxido de carbono licuado preparado como un fluido compresible, y la mezcla resultante se inyecta desde una boquilla a fin de granularse por expansión despresurizada. En este caso, si los componentes de polímero con altas viscosidades están localmente presentes en la mezcla, la boquilla puede obstruirse con los mismos. Por lo tanto, en el método divulgado, el poliéster y el fluido compresible se mezclan con un mezclador estático antes su inyección. También se sabe del uso de un gas comprimido como disolvente de reacción para la solución de polimerización (véase PTL 3).

Lista de citas

Literatura de Patente

35 [PTL 1] Solicitud de Patente Japonesa Abierta Al Público (JP-A) nº. 2000-7789
[PTL 2] JP-A nº. 2.004-302323
[PTL 3] US 2004/072985

40 **Sumario de la invención**

Problema técnico

45 Sin embargo, cuando el peso molecular del polímero es alto o cuando el polímero tiene cristalinidad, el polímero tiene poca afinidad con el fluido compresible, y no se puede mezclar bien con el fluido compresible. Esto hace que sea necesario mezclar el polímero con el fluido compresible después de calentar el polímero a una temperatura elevada para reducir su viscosidad. Esto plantea el problema que las partículas resultantes tienen propiedades físicas degradadas como un polímero, debido a las influencias del calor.

50 **Solución al problema**

Una invención divulgada es un método de fabricación de partículas, que incluye: polimerizar por apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo después de llevar el monómero polimerizable por apertura de anillo en contacto con un primer fluido compresible; y granular un polímero obtenido en la polimerización por apertura de anillo inyectando el polímero y el primer fluido compresible, en el que en la granulación, el polímero se inyecta con un segundo fluido compresible suministrado al polímero, en el que el primer fluido compresible comprende dióxido de carbono, y en el que el segundo fluido compresible comprende nitrógeno.

Efectos ventajosos de la invención

60 El método de fabricación de partículas de acuerdo con la presente invención incluye polimerizar por apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo después de llevar el monómero polimerizable por apertura de anillo en contacto con un fluido compresible. A través de esta etapa, se obtiene un polímero en un estado mezclado con el fluido compresible. En este caso, es posible reducir la cantidad de calor que se aplicará al polímero a partir de la cantidad del mismo en el caso de mezclar el polímero con el fluido compresible después de haberlo calentado a una alta temperatura para reducir su viscosidad. Esto consigue el efecto de que es posible evitar la

degradación de las propiedades físicas de las partículas obtenidas como un polímero.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La Figura 1 es un diagrama que muestra una relación entre la temperatura de transición vítrea de un material plástico a presión y la presión.
 La Figura 2 es un diagrama de fase que muestra el estado de una sustancia con respecto a la temperatura y a la presión.
 La Figura 3 es un diagrama de fases para la definición de la gama de fluidos compresibles en una realización.
 10 La Figura 4 es un diagrama a modo de ejemplo que muestra un ejemplo de un aparato de fabricación de partículas.
 La Figura 5 es un diagrama a modo de ejemplo que muestra un ejemplo de un aparato de fabricación de partículas.
 La Figura 6 es un diagrama a modo de ejemplo que muestra un ejemplo de un aparato de fabricación de
 15 partículas.
 La Figura 7 es un diagrama a modo de ejemplo que muestra un ejemplo de un aparato de fabricación de partículas.

Descripción de las realizaciones

20 [Primera realización]

A continuación se explicará una realización de la presente invención. Un método de fabricación de partículas de acuerdo con la presente realización incluye: polimerizar por apertura de anillo un monómero polimerizable por
 25 apertura de anillo después de llevar el monómero polimerizable por apertura de anillo en contacto con un primer fluido compresible; y granular un polímero obtenido en la polimerización por apertura de anillo inyectando el polímero y el primer fluido compresible.

30 <<Materias primas>>

En primer lugar, se explicarán los componentes tales como el monómero polimerizable por apertura de anillo utilizado como materia prima en el método de fabricación descrito anteriormente. En la presente realización, las materias primas incluyen materiales a partir de los que se produce un polímero, y que se convierten en los componentes constituyentes del polímero. Las materias primas incluyen al menos un monómero polimerizable por
 35 apertura de anillo, y componentes opcionales tales como un iniciador y aditivos a seleccionarse apropiadamente de acuerdo con las necesidades.

<Monómero polimerizable por apertura de anillo>

40 Aunque dependiendo del fluido compresible a utilizarse en combinación, un ejemplo preferible del monómero polimerizable por apertura de anillo utilizado en la presente realización es uno que contiene un esqueleto carbonilo tal como un enlace éster en el anillo. Un esqueleto carbonilo es altamente reactivo, porque está constituido por un π -enlace entre el oxígeno altamente electronegativo y el carbono, y el oxígeno atrae los electrones del π -enlace para hacer así que el mismo se polarice al lado negativo y el carbono al lado positivo. Cuando el fluido compresible es
 45 dióxido de carbono, se estima que el nivel de afinidad a obtener entre el dióxido de carbono y el polímero será alto, porque un esqueleto de carbonilo es similar a la estructura de dióxido de carbono. Asistido por estos efectos, el nivel de plastificación por el fluido compresible al polímero a obtener será alto. Ejemplos de tales monómeros polimerizables por apertura de anillo incluyen éster cíclico y carbonato cíclico.

50 Los ejemplos preferibles del éster cíclico incluyen, pero no se limitan a, dímeros cíclicos obtenidos por deshidratación-condensación de un forma L o una forma D de un compuesto representado por la siguiente Fórmula General (1).



55 (En la Fórmula General (1), R representa un grupo alquilo que contiene 1 a 10 átomos de carbono. Además, en la Fórmula General (1), C* representa carbono asimétrico.)

Los ejemplos específicos del compuesto representado por la Fórmula General (1) anterior incluyen enantiómeros de
 60 ácido láctico, enantiómeros del ácido 2-hidroxiбутаноico, enantiómeros del ácido 2-hidroxiпentanoico, enantiómeros del ácido 2-hidroxihexanoico, enantiómeros del ácido 2-hidroxiheptanoico, enantiómeros del ácido 2-hidroxiоctanoicos, enantiómeros del ácido 2-hidroxinonanoico, enantiómeros del ácido 2-hidroxiđecanoico, enantiómeros del ácido 2-hidroxiundecanoico, y enantiómeros del ácido 2-hidroxiđecanoico. Entre ellos, los enantiómeros de ácido láctico son preferibles puesto que son altamente reactivos y están fácilmente disponibles.
 65 Dímeros cíclicos obtenidos por deshidratación-condensación de los mismos se pueden utilizar solos, o dos o más de tales dímeros cíclicos se pueden utilizar como una mezcla.

Entre los ejemplos de éster cíclico distintos de dímeros cíclicos obtenidos por deshidratación-condensación de una forma L o una forma D de un compuesto representado por la Fórmula General (1) incluyen lactona alifática, tal como β -propiolactona, β -butirolactona, γ -butirolactona, γ -hexanolactona, γ -octanolactona, δ -valerolactona, δ -hexanolactona, δ -octanolactona, ϵ -caprolactona, δ -dodecanolactona, α -metil- γ -butirolactona, β -metil- δ -valerolactona, glicólido y lactida. Entre ellos, ϵ -caprolactona es particularmente preferible puesto que es altamente reactiva y está fácilmente disponible.

Los ejemplos del carbonato cíclico incluyen, pero no se limitan a carbonato de etileno y carbonato de propileno. Estos monómeros polimerizables por apertura de anillo se pueden utilizar independientemente, o en combinación.

Es preferible que el monómero polimerizable por apertura de anillo descrito anteriormente de la presente realización se polimerice en un polímero que sea un material plástico a presión. En la presente realización, un material plástico a presión mencionado anteriormente es un material, cuya temperatura de transición vítrea (T_g) disminuye por la aplicación de presión, para ser más específicos, un material que se plastifica por aplicación de presión, sin aplicación de calor. Un material plástico a presión se explicará a continuación con referencia a la Figura 1. La Figura 1 es un diagrama que muestra una relación entre la temperatura de transición vítrea de un material plástico a presión y la presión. Cuando se aplica presión al material a presión plástico a presión tras, por ejemplo, un contacto con un fluido compresible, el material plástico a presión se plastifica a una temperatura inferior a su temperatura de transición vítrea a la presión atmosférica.

<Catalizador>

Un catalizador utilizado en la presente realización se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con la finalidad, y puede ser un catalizador de metal que contiene un átomo de metal, o puede ser un catalizador orgánico libre de un átomo de metal.

El catalizador de metal no está particularmente limitado, y los ejemplos incluyen los catalizadores convencionales: tal como un compuesto de estaño tal como octilato de estaño, dibutilato de estaño y estaño di (2-etilhexanoato); un compuesto de aluminio tal como acetilacetato de aluminio y acetato de aluminio; un compuesto de titanio tal como titanato de tetraisopropilo y titanato de tetrabutilo; un compuesto de zirconio como isopropóxido de zirconio; y un compuesto de antimonio tal como trióxido de antimonio.

Para los fines en los que se requiere obtener la seguridad y la estabilidad del producto, un compuesto orgánico (catalizador orgánico) libre de un átomo de metal se prefiere como el catalizador utilizado en la presente realización. El catalizador orgánico puede ser cualquier cualquiera siempre que contribuya a la reacción de polimerización por apertura de anillo del monómero polimerizable por apertura de anillo, y después de formar un producto intermedio activo con el monómero polimerizable por apertura de anillo, se desorba y regenere reaccionando con un alcohol.

Puesto que el catalizador orgánico, es preferible un compuesto que tiene basicidad y que sirve como un agente nucleófilo, más preferible es un compuesto que contiene nitrógeno nucleófilo básico, e incluso más preferible es un compuesto cíclico que contiene nitrógeno. Dicho compuesto no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen monoamino cíclico, diamina cíclica (un compuesto de diamina cíclica que tiene un esqueleto de amidina), un compuesto triamina cíclico que tiene un esqueleto de guanidina, un compuesto orgánico aromático heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno, y N-carabina heterocíclico. Tenga en cuenta que, un catalizador orgánico catiónico se utiliza para la reacción de polimerización por apertura de anillo, pero el catalizador orgánico catiónico elimina el hidrógeno (libera) de una cadena principal de un polímero y, por lo tanto, la distribución del peso molecular de un producto polimérico resultante se hace amplia y es difícil obtener el producto polimérico que tiene un alto peso molecular.

Ejemplos de la monoamina cíclica incluyen quinuclidina. Ejemplos de la diamina cíclica incluyen 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO) y 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-5-noneno. Ejemplos del compuesto de diamina cíclica que tiene un esqueleto de amidina incluyen 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y diazabicyclononeno. Ejemplos del compuesto de triamina cíclica que tiene un esqueleto de guanidina incluyen 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) y difenilguanidina (DPG).

Ejemplos del compuesto orgánico aromático heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno incluyen N, N-dimetil-4-aminopiridina (DMAP), 4-pirolidinopiridina (PPY), pirrocolin, imidazol, pirimidina y purina. Ejemplos del carbeno N-heterocíclico incluyen 1,3-di-terc-butylimidazol-2-ilideno (ITBU). Entre ellos, DABCO, DBU, DPG, TBD, DMAP, PPY, e ITBU son preferibles, puesto que tienen alta nucleofilia sin verse afectados en gran medida por el impedimento estérico, o tienen dichos puntos de ebullición que pueden eliminarse a presión reducida.

Entre estos catalizadores orgánicos, por ejemplo, DBU se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, y tiene un punto de ebullición. En el caso en que se selecciona tal catalizador orgánico para su uso, el catalizador orgánico se puede retirar sustancialmente cuantitativamente a partir del polímero obtenido mediante el tratamiento del polímero bajo presión reducida. Tenga en cuenta que, el tipo del catalizador orgánico, o si o no se realiza un

tratamiento de eliminación, se determina en función de un uso previsto de un producto de polímero generado.

El tipo y la cantidad del catalizador orgánico no se puede determinar incondicionalmente, puesto que varían en función de una combinación del fluido compresible que se describirá posteriormente y el monómero polimerizable por apertura de anillo, pero la cantidad del mismo es preferentemente del 0,01 % en moles al 15 % en moles, más preferentemente del 0,1 % en moles al 1 % en moles, y aún más preferentemente del 0,3 % en moles al 0,5 % en moles, con relación al 100 % en moles del monómero polimerizable por apertura de anillo. Cuando la cantidad del mismo es menor que el 0,01 % en moles, el catalizador orgánico se desactiva antes de la finalización de la reacción de polimerización, y como resultado un polímero que tiene un peso molecular diana no puede obtenerse en algunos casos. Cuando la cantidad del mismo es mayor que el 15 % en moles, puede ser difícil controlar la reacción de polimerización.

<Sustancias opcionales>

En el método de fabricación de la presente realización, diferente del monómero polimerizable por apertura de anillo antes mencionado, un iniciador de polimerización por apertura de anillo (iniciador) y otros aditivos se pueden utilizar como sustancias opcionales de las materias primas.

(Iniciador)

En la presente realización, un iniciador se utiliza adecuadamente para el control de un peso molecular de un polímero tal como se obtiene. En cuanto al iniciador, un iniciador convencional se puede utilizar. Siempre que la base del iniciador sea alcohol, puede ser, por ejemplo, ácidos alifáticos mono o di-alcohol, o alcohol polihídrico, y puede ser saturado o insaturado. Los ejemplos específicos del iniciador incluyen: monoalcohol tal como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, nonanol, decanol, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, y alcohol estearílico; dialcohol tal como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, nonanodiol, glicol de tetrametileno, y polietilenglicol; alcohol polihídrico tal como glicerol, sorbitol, xilitol, ribitol, eritritol, y trietanol amina; y otros como lactato de metilo y lactato de etilo.

Por otra parte, un polímero que tiene un residuo de alcohol en un terminal del mismo, tal como policaprolactonadiol y politetrametilenglicol, puede utilizarse como el iniciador. Un uso de tal polímero permite sintetizar copolímeros de dos bloques o copolímeros de tres bloques.

Una cantidad del iniciador puede ajustarse apropiadamente dependiendo del peso molecular previsto de un polímero resultante, pero tiene preferentemente del 0,05 % en moles al 5 % en moles, con relación al 100 % en moles del monómero polimerizable por apertura de anillo. Con el fin de evitarla iniciación desigual de una reacción, el iniciador se mezcla preferentemente de forma suficiente con el monómero antes de que el monómero se ponga en contacto con un catalizador de polimerización.

(Aditivo)

Por otra parte, se puede añadir un aditivo para la polimerización por apertura de anillo, si es necesario. Ejemplos del aditivo incluyen un tensioactivo, un antioxidante, un estabilizante, un agente anti-enturbiamiento, un Absorbedor de rayos UV, un pigmento, un colorante, partículas inorgánicas, diversas cargas, un estabilizador térmico, un retardante de llama, un agente de nucleación cristalina, una agente antiestático, un agente de mejora de humectación superficial, un adyuvante de incineración, un lubricante, un producto natural, un agente de liberación, un plastificante, y otros componentes similares. Si es necesario, un terminador de polimerización (por ejemplo, ácido benzoico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido acético y ácido láctico) se puede utilizar después de la finalización de la reacción de polimerización. Una cantidad de los aditivos varía dependiendo de la finalidad prevista para la adición del aditivo, o un tipo de los aditivos, pero es preferentemente de 0 partes en masa a 5 partes en masa, con relación a 100 partes en masa de la composición de polímero.

El tensioactivo para su uso es preferentemente un tensioactivo que se disuelve en el fluido compresible, y tiene compatibilidad tanto con el fluido compresible como con el monómero polimerizable por apertura de anillo. El uso de tal agente tensioactivo puede ofrecer efectos de que la reacción de polimerización pueda promoverse de manera uniforme, y el polímero resultante tiene una distribución estrecha del peso molecular y se puede producir fácilmente como partículas. Cuando se utiliza el tensioactivo, el agente tensioactivo puede añadirse al fluido compresible, o se puede añadir al monómero polimerizable por apertura de anillo. En el caso en el que el dióxido de carbono se utilice como el fluido compresible, por ejemplo, un tensioactivo que tiene grupos que tienen afinidad con dióxido de carbono y grupos que tienen afinidad con el monómero puede utilizarse. Ejemplos de tales tensioactivos incluyen un tensioactivo fluorado y un tensioactivo de silicona.

En cuanto al estabilizador, se utiliza el aceite de soja epoxidado, y carbodiimida. En cuanto al antioxidante, se utiliza fenol 2,6-di-t-butil-4-metil, y butilhidroxianisol. En cuanto al agente anti-enturbiamiento, se utiliza éster de ácido graso de glicerina, y citrato de monoestearilo. En cuanto a la carga, se utiliza un absorbedor de rayos UV, un estabilizador térmico, un retardante de llama, un agente de liberación de molde interno, y aditivos que tienen un efecto de un

agente de núcleo de cristal (por ejemplo, arcilla, talco y sílice). En cuanto al pigmento, se utiliza óxido de titanio, negro de carbono, y azul ultramarino.

<<Fluido compresible >>

A continuación, el fluido compresible utilizado en el método de fabricación de la presente realización se explicará con referencia a la Figura 2 y a la Figura 3. La Figura 2 es un diagrama de fase que representa el estado de una sustancia dependiendo de las condiciones de temperatura y presión. La Figura 3 es un diagrama de fase que define la gama del fluido compresible en la presente realización. El fluido compresible tiene características tales como la rápida transferibilidad de masa, una rápida transferencia de calor, y una baja viscosidad, y al mismo tiempo, tiene características como su densidad, constante dieléctrica, parámetro de solubilidad, y volumen libre que cambian continuamente y en gran medida de acuerdo con los cambios de temperatura y presión. Debido a que la tensión superficial del fluido compresible es mucho más pequeña que la de un disolvente orgánico, el fluido compresible se ajusta incluso a las ondulaciones diminutas (superficiales) y puede humectar dichas ondulaciones. Además, al ser volver a la presión normal, el fluido compresible se puede separar fácilmente del producto obtenido, y puede recogerse y reciclarse. Por lo tanto, el método de fabricación de la presente realización produce menos impactos ambientales durante el proceso de fabricación que los métodos que utilizan agua y un disolvente orgánico.

En la presente realización, la expresión "fluido compresible" se refiere a un estado de un fluido presente en cualquiera de las regiones (1), (2) y (3) de la Figura 3 en el diagrama de fases de la Figura 2. En tales regiones, se sabe que la sustancia tiene una densidad extremadamente alta y muestra diferentes comportamientos de los que se muestran a temperatura normal y presión normal. Tenga en cuenta que, una sustancia es un fluido supercrítico cuando está presente en la región (1). El fluido supercrítico es un fluido que existe como un fluido no condensable de alta densidad a una temperatura y presión que exceden un punto crítico, que es el límite en el que un gas y un líquido pueden coexistir, y que no se condensa incluso cuando se comprime. Cuando una sustancia se encuentra en la región (2), la sustancia es un líquido, pero en la presente realización, se trata de un gas licuado obtenido mediante la compresión de una sustancia que existe como un gas a temperatura normal (25 °C) y presión ambiente (1 atm). Cuando una sustancia se encuentra en la región (3), la sustancia está en el estado de un gas, pero en la presente realización, es un gas de alta presión cuya presión es 1/2 o mayor que la presión crítica (P_c), es decir, $1/2P_c$ o más.

Ejemplos de una sustancia que se puede utilizar como fluido compresible incluyen monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, nitrógeno, aire, oxígeno, argón, helio, neón, criptón, metano, etano, propano, 2,3-dimetilbutano, etileno, amoníaco, butano normal, isobuteno, pentano normal, y clorotrifluorometano. Dos o más de estas sustancias se pueden utilizar en una mezcla como fluido compresible.

En el método de fabricación de la presente realización, el fluido compresible a ser utilizado en la polimerización (en adelante también denominado primer fluido compresible) comprende dióxido de carbono porque el dióxido de carbono puede convertirse fácilmente en un estado supercrítico, es no combustible y seguro, y puede conseguir un tóner que tiene una superficie hidrófoba cuando se utiliza en la producción de tóner.

En la presente realización, un segundo fluido compresible se puede utilizar en la granulación, independientemente del primer fluido compresible. El segundo fluido compresible se suministra para inyectar el polímero. El segundo fluido compresible comprende nitrógeno, y sus ejemplos incluyen sustancias que se pueden utilizar como el fluido compresible antes mencionado. Ejemplos preferibles de los mismos son, sin embargo, sustancias tales como oxígeno y nitrógeno que tienen la temperatura de inversión más alta de 800 K (526,85 °C) o menos, cuyo fluido compresible contiene nitrógeno. Cuando se dice que una sustancia contiene nitrógeno aquí, la sustancia contiene moléculas de nitrógeno, y se puede decir también que el aire contiene nitrógeno. El nitrógeno tiene la temperatura de inversión más alta de 620 K (346,85 °C), que es inferior a la del dióxido de carbono (con una temperatura de inversión más alta de 1500 K (1226,85 °C)). Por lo tanto, la caída de temperatura que sufre de nitrógeno basándose en el efecto Joule-Thomson cuando se reduce la presión del dióxido de carbono es menor que la del dióxido de carbono que se produce cuando se reduce la presión del dióxido de carbono. En comparación con esto, un segundo fluido compresible con una temperatura de inversión más alta excesivamente alta tal como dióxido de carbono se enfría excesivamente basándose en el efecto Joule-Thomson cuando se inyecta una masa fundida, y la masa fundida se puede solidificar antes de que se granule en partículas, lo que da como resultado un producto en el que se mezclan formas similares a la fibra o fundidas. Además, el exceso de enfriamiento hace que la masa fundida se solidifique en la boquilla de la que se inyecta la masa fundida, lo que hace imposible la fabricación de partículas con un tamaño de partícula pequeño con una distribución de tamaño de partícula estrecho durante un largo tiempo.

En la presente realización, el fluido compresible se puede utilizar junto con un inclusor (codisolvente). Ejemplos del inclusor incluyen: alcoholes tales como metanol, etanol y propanol; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; y disolventes orgánicos tales como tolueno, acetato de etilo, y tetrahidrofurano.

Cuando las partículas a fabricar por el método de fabricación de la presente realización son de un tóner, otro fluido se puede utilizar también además del fluido compresible. Preferible como el otro fluido es uno que hace que sea más fácil controlar la solubilidad de la composición de tóner. Sus ejemplos específicos incluyen metano, etano, propano, butano, y etileno.

<<< Aparato de fabricación de partículas >>>

A continuación, un aparato de fabricación de partículas utilizado en el método de fabricación de partículas de la presente realización se explicará con referencia al dibujo. La Figura 4 es un diagrama a modo de ejemplo que muestra un ejemplo del aparato de fabricación de partículas utilizado en el método de fabricación de partículas de la presente realización. El aparato de fabricación de partículas incluye una entrada de monómero para la introducción de un monómero polimerizable por apertura de anillo y una entrada de fluido compresible para introducir un fluido compresible en un extremo de una trayectoria a través de la que se hace pasar el monómero polimerizable por apertura de anillo o un polímero polimerizado por apertura del anillo a partir del monómero polimerizable por apertura de anillo. El aparato de fabricación de partículas incluye también una boquilla para inyectar el polímero en el otro extremo del mismo, y una entrada de catalizador para introducir un catalizador entre un extremo y el otro extremo.

El aparato de fabricación de partículas 1 incluye un depósito de monómero equipado con controlador de temperatura 11, una bomba 12 y una válvula 13, que se conectan entre sí por una tubería Ha para constituir una primera trayectoria. El aparato de fabricación de partículas 1 incluye también un cilindro 21, una bomba 22 y una válvula 23, que se conectan entre sí por una tubería Hb para constituir una segunda trayectoria. El aparato de fabricación de partículas 1 incluye también un depósito de catalizador equipado con controlador de temperatura 31, una bomba 32 y una válvula 33, que se conectan entre sí por una tubería Hc para constituir una tercera trayectoria. El aparato de fabricación de partículas 1 incluye también un depósito de aditivo 41, una bomba 42, y una válvula, que se conectan entre sí por una tubería Hd para constituir una cuarta trayectoria. El aparato de fabricación de partículas 1 incluye también un cilindro 51, una bomba 52, y una válvula de contrapresión 53, que se conectan entre sí por una tubería He para constituir una quinta trayectoria. El aparato de fabricación de partículas 1 incluye también un recipiente de reacción 66, una válvula de contrapresión 68, y una boquilla 69, que se conectan entre sí por un tubo Hf para constituir una sexta trayectoria. La tubería Hf es un ejemplo de una trayectoria a través de la que se hace pasar un monómero polimerizable por apertura de anillo o un polímero producido a partir de polimerizar polimerizado por apertura de anillo a partir del monómero polimerizable por apertura de anillo.

Los extremos de la primera trayectoria, segunda trayectoria, y sexta trayectoria del aparato de fabricación de partículas 1 se conectan entre sí mediante un mezclador 64. La tercera trayectoria y la sexta trayectoria del aparato de fabricación de partículas 1 se conectan entre sí mediante un mezclador 65 como muestran en la Figura 4. La cuarta trayectoria y sexta trayectoria del aparato de fabricación de partículas 1 se conectan entre sí mediante un mezclador 67 como se muestra en la Figura 4. La quinta trayectoria y la sexta trayectoria del aparato de fabricación de partículas 1 se conectan entre sí como se muestra en Figura 4.

Una arbitraria de las tuberías Ha, Hb, Hc, Hd, He, y Hf se conoce como "tubería H". La tubería H no está particularmente limitada siempre que pueda pasar cada materia prima, fluidos compresibles, y el polímero obtenido, pero un ejemplo preferible de la misma es una tubería de ultra-alta presión. La tubería H se controla en temperatura por un calentador 61, y cada uno de la bomba, válvula, y mezclador, y el recipiente de reacción también se controla en temperatura.

El depósito de monómero 11 proporcionado en la primera trayectoria es un dispositivo para almacenar, calentar, y fundir un monómero polimerizable por apertura de anillo. El monómero polimerizable por apertura de anillo a ser almacenado puede estar en estado sólido a temperatura ambiente, siempre que se licúe a medida que se calienta y derrita bajo el control del controlador de temperatura proporcionado en el depósito de monómero 11. El depósito de monómero 11 puede también estar equipado con un agitador, que puede acelerar la velocidad a la que se funde el material. El iniciador se puede añadir al depósito de monómero 11 de antemano. Aditivos que no contribuyen a la reacción pueden también añadirse al depósito de monómero 11 de antemano. La bomba 12 es un dispositivo para enviar sucesivamente el monómero polimerizable por apertura de anillo fundido al depósito de monómero 11 mediante la aplicación de presión. La válvula 13 es un dispositivo para abrir o cerrar la trayectoria entre la bomba 12 y el mezclador 64 para ajustar el caudal o bloquear el flujo.

El cilindro 21 provisto en la segunda trayectoria es un recipiente estanco a presión para el almacenamiento y suministro de una sustancia (por ejemplo, dióxido de carbono) que se convierte en un primer fluido compresible en el mezclador 64. La sustancia que se almacena en el cilindro 21 es preferentemente aire, nitrógeno, y dióxido de carbono puesto que son seguros, y más preferentemente dióxido de carbono. La sustancia que se almacena en el cilindro 21 puede ser un gas o un líquido, siempre y cuando se convierta en un primer fluido compresible a medida que se calienta y presuriza a través de la trayectoria al mezclador 64. La bomba 22 es un dispositivo para enviar de vuelta la sustancia almacenada en el cilindro 21 mediante la aplicación de presión. La válvula 23 es un dispositivo para abrir o cerrar la trayectoria entre la bomba 22 y el mezclador 64 para ajustar el caudal o bloquear el flujo.

El mezclador 64 incluye una entrada de monómero 64a para la introducción de un monómero polimerizable por apertura de anillo, y una entrada de fluido compresible 64b para introducir un fluido compresible. Por lo tanto, el mezclador 64 pone en contacto las materias primas tales como el monómero polimerizable por apertura de anillo y el iniciador suministrado desde la primera trayectoria y el primer fluido compresible suministrado desde la segunda trayectoria, los mezcla y los envía a la sexta trayectoria. El mezclador 64 incluye un mecanismo de mezcla

turbulenta con el fin de mezclar el primer fluido compresible y las materias primas de manera uniforme. Los ejemplos específicos de un mezclador 64 de este tipo incluyen una unión en T convencional, un mezclador turbulento que utiliza activamente flujos turbulentos, un mezclador estático, y un mezclador de colisión central que hace que dos flujos de líquido colisionen en el área de mezcla. También se puede utilizar un agitador biaxial que incluye una fuente de potencia cuando la viscosidad de las materias primas fundidas suministradas desde la primera trayectoria es extremadamente alta.

El mezclador 64 lleva las materias primas en contacto con el fluido compresible para fundir o disolver las materias primas. Cuando las materias primas o un polímero producido existen con un fluido compresible, un estado "fundido" de las materias primas o del polímero producido es un estado alcanzado por el hinchamiento, plastificación, y licuificación en contacto el fluido compresible. Un estado "disuelto" de las materias primas o del polímero producido es un estado alcanzado mediante la disolución en el fluido compresible. Una fase fundida se forma cuando se funde el monómero polimerizable por apertura de anillo, mientras que se forma una fase disuelta cuando se disuelve. Con el fin de promover la reacción de manera uniforme, es preferible que una fase fundida y una fase de fluido no puedan formarse en coexistencia, sino que o bien una fase fundida o una fase fluida puedan formarse únicamente. Además, en la presente realización, para promover la reacción en un estado en el que el porcentaje de las materias primas es mayor que el del fluido compresible, es preferible que la reacción se promueva en un estado en el que solo se forma una fase fundida.

El depósito de catalizador 31 proporcionado en la tercera trayectoria almacena un catalizador. El depósito de catalizador 31 está equipado con un controlador de temperatura, y calienta y funde el catalizador cuando el catalizador está en estado sólido. Un disolvente orgánico puede añadirse a, o un fluido compresible se puede poner en contacto con el catalizador en el depósito de catalizador 31 para licuar el catalizador. Cuando el catalizador se encuentra en estado líquido, un controlador de temperatura es innecesario. El depósito de catalizador 31 puede estar equipado con un agitador, que puede acelerar la velocidad a la que se licua el catalizador. La bomba 32 es un dispositivo para enviar sucesivamente el catalizador licuado en el depósito de catalizador 31 a la sexta trayectoria mediante la aplicación de presión. El mezclador 65 no está particularmente limitado siempre que pueda mezclar las materias primas que contiene el primer fluido compresible con el catalizador de manera uniforme, y puede ser igual o diferente del mezclador 64.

El recipiente de reacción 66 es un recipiente resistente a la presión para la polimerización por apertura de anillo del monómero polimerizable por apertura de anillo. La forma del recipiente de reacción puede ser una forma de depósito o una forma cilíndrica, pero una forma cilíndrica es preferible, puesto que tiene menos espacio muerto. El recipiente de reacción 66 puede incluir una salida de gas para la evacuación de un evaporante. El recipiente de reacción 66 incluye un calentador para calentar las materias primas suministradas. El recipiente de reacción 66 puede incluir también un agitador para agitar las materias primas, el primer fluido compresible, etc. Cuando el recipiente de reacción 66 incluye un agitador, la reacción de polimerización se puede promover de manera más uniforme y cuantitativamente, porque el agitador puede evitar que las partículas de polímero se sedimenten debido a la diferencia de densidad entre las materias primas y el polímero producido. En cuanto a la capacidad de auto-limpieza, es preferible como el agitador del recipiente de reacción 66 tornillos que se acoplan entre sí, elementos de agitación del tipo de 2 vuelos (óvalos) o del tipo de 3 vuelos (triángulo), o agitadores biaxiales o multiaxiales incluyendo paletas de agitación en forma de disco o en forma de múltiples hojas (por ejemplo, en forma de trébol). Cuando las materias primas que contienen el catalizador se mezclan bien por adelantado, un mezclador estático en el que un flujo se divide y se combina (fusiona) a través de múltiples etapas por un miembro de guía se puede utilizar también como el agitador. Ejemplos de un mezclador estático de este tipo incluyen mezcladores de múltiples capas divulgados en la Solicitudes de Patentes Japonesas Publicaciones (JP-B) n°. 47-15526, 47-15527, 47-15528 y 47-15533, un mezclador Kenics divulgado en el documento JP-A N° 47-33166, y mezcladores similares que no tienen miembros móviles. Cuando el recipiente de reacción 66 no incluye un agitador, un reactor de tubo, una tubería de ultra alta presión, o similares son preferibles como el recipiente de reacción 66.

La Figura 4 muestra un ejemplo en el que se proporciona un recipiente de reacción. Sin embargo, se pueden utilizar dos o más recipientes de reacción. Cuando se utiliza una pluralidad de recipientes de reacción, las condiciones de reacción (polimerización) tales como la temperatura, concentración de catalizador, presión, tiempo de residencia medio, y velocidad de agitación pueden iguales en la pluralidad de recipientes, pero más preferentemente, deben optimizarse en cada recipiente de acuerdo con el grado de polimerización. No es aconsejable unir demasiados recipientes en una forma de múltiples etapas, puesto que esto aumentaría el tiempo de reacción o complicaría el aparato. El número de etapas es preferentemente de 1 a 4, con especial preferencia de 1 a 3. El uso de un único recipiente de reacción para la polimerización se considera, por lo general, inadecuado para la fabricación industrial, debido a que el grado de polimerización y la cantidad de monómero restante de los polímeros que se pueden obtener son inestables y están sujetos a fluctuación. La razón de esto se considera que es la inestabilidad debido a la coexistencia de las materias primas de polimerización con una viscosidad de fusión de aproximadamente varios Poises a aproximadamente varias decenas de Poises y el polímero polimerizado que tiene una viscosidad de fusión de aproximadamente 1000 poises en el mismo recipiente. En comparación con esto, de acuerdo con la presente realización, es posible reducir la diferencia de viscosidad en el recipiente de reacción 66 (también referido como un sistema de polimerización) fundiendo (licuificando) las materias primas y el polímero producido. Por lo tanto, es posible fabricar un polímero de forma estable incluso con un número menor de etapas que en un aparato de

reacción de polimerización convencional.

El depósito de aditivo 41 proporcionado en la cuarta trayectoria está equipado con un controlador de temperatura, y calienta y funde los aditivos. El depósito de aditivo 41 puede también estar equipado con un agitador, que puede acelerar la velocidad a la que se funden los aditivos. La bomba 42 es un dispositivo para enviar de vuelta los aditivos fundidos en el depósito de aditivo 41 a la sexta trayectoria mediante la aplicación de presión. La cuarta trayectoria no tiene que utilizarse cuando los aditivos son innecesarios.

El mezclador 67 no está particularmente limitado siempre que pueda mezclar el polímero producido en el recipiente de reacción 66 con los aditivos de manera uniforme, y puede ser igual o diferente de mezclador 64 o 65.

El cilindro 51 es un recipiente estanco a presión para almacenar y suministrar una sustancia que se convierte en un segundo fluido compresible por la quinta trayectoria. La sustancia que se almacena en el cilindro 51 es preferentemente aire, nitrógeno, argón, helio, y dióxido de carbono en términos de seguridad, más preferentemente aire, nitrógeno, y dióxido de carbono también en términos de costes, etc. La sustancia a almacenar en el cilindro 51 puede ser un gas o un líquido siempre que se pueda convertir en el segundo fluido compresible a medida que se calienta y presuriza a través de la quinta trayectoria.

La bomba 52 es un dispositivo para enviar sucesivamente el segundo fluido compresible almacenado en el cilindro 51 a la sexta trayectoria. La válvula de contrapresión 53 es un dispositivo que abre o cierra entre la bomba 52 y la sexta trayectoria para ajustar el caudal del segundo fluido compresible o bloquear el flujo. Un acumulador de presión se puede proporcionar entre la bomba 52 y la válvula de contrapresión 53, si es necesario. El fluido compresible calentado por el calentador 61 se enfría en la salida de la boquilla 69 por el efecto Joule-Thomson. Por lo tanto, es preferible que el fluido compresible se caliente suficientemente hasta que se convierte en el estado de fluido supercrítico de (1) en el diagrama de fases de la Figura 3.

La válvula de contrapresión 68 es un dispositivo que abre o cierra la trayectoria entre el mezclador 67 y la boquilla 69 para ajustar el caudal y la presión del producto fundido obtenido por el mezclador 67.

La boquilla 69 del aparato de fabricación de partículas 1 es un dispositivo para inyectar el producto fundido que contiene el primer fluido compresible 1 suministrando al mismo el segundo fluido compresible suministrado desde la quinta trayectoria. Con el segundo fluido compresible suministrado, se puede evitar la pérdida de presión del producto fundido inyectado desde la boquilla 69. Esto mejoraría la capacidad de trabajo, y que sea posible fabricar partículas incluso cuando la resina tiene un peso molecular alto.

La boquilla 69 no está particularmente limitada a ningún tipo, pero una boquilla de disparo directo es preferible. El diámetro de la boquilla 69 no está particularmente limitado, siempre y cuando la boquilla pueda mantener una presión de inyección constante. Sin embargo, un diámetro excesivamente grande hace que la presión de inyección sea tan pequeña que la viscosidad del producto fundido puede aumentar con lo que es difícil obtener partículas finas. Además, un diámetro excesivamente grande requerirá aumentar la dimensión de la bomba 52, etc., a fin de mantener la presión en la boquilla 69. Mientras tanto, un diámetro excesivamente pequeño hace que sea más probable que la boquilla 69 se obstruya con el producto fundido, lo que podría hacer que sea difícil obtener partículas finas previstas. Por lo tanto, el diámetro de la boquilla no tiene un límite superior, pero tiene un límite inferior de preferentemente 5 μm o más, más preferentemente 20 μm o más, y particularmente de forma preferida 50 μm o más.

«Proceso y Operación»

Se explicará a continuación el proceso y la operación para la fabricación de un tóner como un ejemplo de partículas, con el aparato de fabricación de partículas 1 de la Figura 4. El método de fabricación de partículas de la presente realización incluye: polimerizar por apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo después de llevar el monómero polimerizable por apertura de anillo en contacto con un primer fluido compresible; y granular un polímero obtenido a partir de la polimerización inyectando el polímero y el primer fluido compresible.

<Etapa de polimerización>

En primer lugar, la bomba 12 y la bomba 22 se accionan y la válvula 13 y la válvula 23 se abren para llevar el monómero polimerizable por apertura de anillo y el primer fluido compresible en contacto entre sí, mezclarlos, y fundir monómero polimerizable por apertura de anillo en presencia del primer fluido compresible en el mezclador 64, para obtener de ese modo un producto fundido Y1. A continuación, la bomba 32 se acciona y la válvula 33 se abre para mezclar el producto fundido Y1 con el catalizador en el mezclador 65, para obtener de ese modo un producto fundido Y2. En la presente realización, el catalizador se añade después de que las materias primas se funden en presencia del primer fluido compresible. En los métodos convencionales para polimerizar por apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo con un fluido compresible, no se ha prestado atención sobre el momento de añadir el catalizador. En la presente realización, en la polimerización por apertura de anillo, se añade el catalizador después de que el primer fluido compresible y las materias primas tales como el monómero polimerizable

por apertura de anillo y el iniciador se mezclan bien en el mezclador 64 y el producto fundido Y1 se obtiene, debido a que el catalizador tiene una alta actividad. Si el catalizador se añade antes de fundir el producto fundido Y1 suficientemente, la reacción puede progresar de forma desigual. Cuando el monómero polimerizable por apertura de anillo, el catalizador, etc., se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente, se funden en el depósito de monómero 11 y el depósito de catalizador 31 por medio de calentamiento, etc. Métodos distintos al calentamiento incluyen un método de añadir un disolvente orgánico para el catalizador, un método de llevar el catalizador en contacto con un fluido compresible, etc. Cuando el mezclador 64 y el mezclador 65 incluyen un agitador, las materias primas y el primer fluido compresible se pueden agitar.

Las velocidades de alimentación de la bomba 12 y la bomba 32 se ajustan de tal manera que el monómero polimerizable por apertura de anillo y el catalizador se alimentan en una proporción constante en función de su proporción cuantitativa prevista. La cantidad de alimentación de materias primas (partes en masa/min), que es la masa total del monómero polimerizable por apertura de anillo y el catalizador alimentado por una unidad de tiempo por la bomba 12 y la bomba 32, se ajusta basándose en las propiedades físicas deseadas del polímero, el tiempo de reacción, etc. Del mismo modo, la cantidad de alimentación (partes en masa/min) del primer fluido compresible alimentado por la bomba 22 se ajusta basándose en las propiedades físicas deseadas del polímero, el tiempo de reacción, etc.

La proporción de cantidad de alimentación entre las materias primas y el primer fluido compresible (la cantidad de alimentación de las materias primas/la cantidad de alimentación del primer fluido compresible: proporción de alimentación) es preferentemente de 1 o más, más preferentemente 3 o más, todavía más preferentemente 5 o más, y particularmente preferentemente de 10 o más. El límite superior de la proporción de alimentación es preferentemente 1000 o menos, más preferentemente 100 o menos, y particularmente preferentemente 50 o menos.

Si la proporción de alimentación es 1 o más, la reacción avanzará en el recipiente de reacción 66 con las materias primas y el polímero producido presente en una alta concentración (con una alta denominada concentración de contenido sólido). Esta concentración de contenido sólido en el sistema de polimerización es en gran parte diferente de una concentración de contenido sólido en el sistema de polimerización obtenido por un método de fabricación convencional en el que se disuelve una pequeña cantidad de un monómero polimerizable por apertura de anillo en una cantidad abrumadoramente grande de un fluido compresible a polimerizar. La característica del método de fabricación de la presente realización es que la reacción de polimerización progresará de manera eficaz y de forma estable incluso en un sistema de polimerización con una alta concentración de contenido sólido. En la presente realización, la proporción de alimentación puede ajustarse a menos de 1. También en este caso, el polímero que se obtiene no es problemático en cuanto a su calidad, pero la rentabilidad se degradará. Si la proporción de alimentación es mayor que 1.000, la capacidad del fluido compresible para fundir el monómero polimerizable por apertura de anillo puede ser baja, y la reacción pretendida podría no progresar de manera uniforme.

El producto fundido Y2 obtenido en el mezclador 65 se agita bien por el agitador del recipiente de reacción 66 si es necesario, y se calienta por el calentador a una temperatura predeterminada. Como resultado, el monómero polimerizable por apertura de anillo se polimeriza por apertura de anillo en el recipiente de reacción 66 en presencia del catalizador.

La temperatura para polimerizar por apertura de anillo el monómero polimerizable por apertura de anillo (temperatura de reacción de polimerización) no está particularmente limitada, pero es de 40 °C o más, preferentemente 50 °C o más, y más preferentemente 60 °C o más. Si la temperatura de reacción de polimerización es inferior a 40 °C, algunos tipos de monómero polimerizable por apertura de anillo pueden tomar un largo tiempo en disolverse en el fluido compresible, o dar como resultado un estado insuficientemente fundido, o echar a perder la actividad del catalizador. Esto ralentizará la velocidad de reacción de polimerización y afectará a una reacción de polimerización cuantitativa.

El límite superior de la temperatura de reacción de polimerización no está particularmente limitado, pero el más alto es de 170 °C y una temperatura más alta en 30 °C que punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo. El límite superior de la temperatura de reacción de polimerización es preferentemente tan alto como 150 °C y el punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo. Un límite superior más preferible de la temperatura de reacción de polimerización es tan alto como 130 °C y una temperatura inferior en 20 °C que el punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo. Si la temperatura de reacción de polimerización es mayor que la temperatura más alta en 30 °C que el punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo, se hace más fácil que la despolimerización o la reacción inversa de la polimerización por apertura de anillo se produzca en paralelo, haciendo más difícil que ocurra una reacción de polimerización cuantitativa. Cuando se utiliza un monómero polimerizable por apertura de anillo con un bajo punto de fusión tal como un monómero polimerizable por apertura de anillo que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, es posible ajustar la temperatura de reacción de polimerización a la temperatura más alta en 30 °C que en el punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo, con el fin de mejorar la actividad del catalizador. También en este caso, la temperatura de reacción de polimerización no está particularmente limitada, sino que se puede ajustar a una temperatura menor que el punto de fusión del polímero a producir, y preferentemente debe ajustarse a 170 °C o menos.

La temperatura de reacción de polimerización se controla por un calentador dispuesto en el recipiente de reacción 66 o por calentamiento desde el exterior del recipiente de reacción 66. Para la medición de la temperatura de reacción de polimerización, el polímero producido a partir de la reacción de polimerización se puede utilizar.

En un método de producción de polímero convencional que utiliza dióxido de carbono supercrítico, una gran cantidad de dióxido de carbono supercrítico se utiliza para la polimerización de un monómero polimerizable por apertura de anillo, puesto que el dióxido de carbono supercrítico tiene una baja capacidad para lisar un polímero. De acuerdo con el método de producción de polímero de la presente realización que utiliza un fluido compresible, un monómero polimerizable por apertura de anillo se puede polimerizar por apertura de anillo a una alta concentración sin precedentes. En este caso, el recipiente de reacción 66 convertirá internamente un estado de alta presión en presencia del fluido compresible, y la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero producido disminuirá. En consecuencia, la viscosidad del polímero producido disminuirá, lo que permite una reacción de polimerización por apertura de anillo uniforme para el progreso incluso a una mayor concentración de polímero. Además, de acuerdo con la presente realización, si el primer fluido compresible y el monómero polimerizable por apertura de anillo se ponen en contacto y se funden continuamente, es menos probable que la concentración de polímero sea irregular en el sistema de reacción.

En la presente realización, el tiempo de reacción de polimerización (tiempo de permanencia medio en el recipiente de reacción 66) se ajusta de acuerdo con el peso molecular diana, y preferentemente en 1 hora, más preferentemente en 45 minutos, y aún más preferentemente en 30 minutos. De acuerdo con el método de fabricación de la presente realización, el tiempo de reacción de polimerización se puede establecer en un plazo de 20 minutos. Este es un período inauditamente corto para la polimerización de un monómero polimerizable por apertura de anillo en un fluido compresible.

La presión para la polimerización, es decir, la presión del primer fluido compresible puede ser una presión a la que el primer fluido compresible se convierte en un gas licuado ((2) en el diagrama de fases de la Figura 3) o una presión a la que el primer fluido compresible se convierte en un gas de alta presión ((3) en el diagrama de fases de la Figura 3). Sin embargo, una presión a la que el primer fluido compresible se convierte en un fluido supercrítico ((1) en el diagrama de fases de la Figura 3) es preferible. El primer fluido compresible en el estado de fluido supercrítico facilita la fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo y permite la reacción de polimerización para progresar de manera uniforme y cuantitativamente. Cuando el dióxido de carbono se utiliza como el primer fluido compresible, la presión del mismo es de 3,7 MPa o más, preferentemente de 5 MPa o más, y más preferentemente la presión crítica de 7,4 MPa o más, en términos de la eficacia de la reacción, la proporción de conversión al polímero, etc. Cuando se utiliza dióxido de carbono como fluido compresible, la temperatura del mismo es preferentemente 25 °C o más por las mismas razones.

La cantidad de agua en el recipiente de reacción 66 es el preferentemente 4 % en moles o menos, más preferentemente el 1 % en moles o menos, y aún más preferentemente el 0,5 % en moles o menos con respecto al 100 % en moles del monómero polimerizable por apertura de anillo. Si la cantidad de agua excede el 4 % en moles, puede ser difícil de controlar el peso molecular, porque el agua también contribuye como un iniciador. Con el fin de controlar la cantidad de agua en el sistema de reacción de polimerización, es posible realizar un pre-proceso de eliminación de agua contenida en el monómero polimerizable por apertura de anillo y en las otras materias primas, si es necesario.

En el recipiente de reacción 66, el monómero en un estado fundido reacciona, lo que da como resultado un polímero en un estado fundido. En este caso, la viscosidad de un Producto fundido Y3 que contiene el polímero y el primer fluido compresible no está particularmente limitado siempre que se trate de una viscosidad que permita a la masa fundida ser inyectada desde la boquilla 69. Sin embargo, cuanto menor es la viscosidad, menor puede ser el diámetro de la boquilla sin llegar a ser incapaz de expulsar la masa fundida, por lo que es más fácil fabricar partículas finas.

Los aditivos se pueden añadir al polímero producido en el recipiente de reacción 66, si es necesario. Cuando los aditivos contribuyen a la reacción, la bomba 42 se acciona y la válvula 43 se abre para mezclar el polímero producido en el recipiente de reacción 66 con los aditivos en el mezclador 67. Cuando los aditivos no contribuyen a la reacción, los aditivos se pueden añadir previamente al depósito de monómero 11 junto con el monómero polimerizable por apertura de anillo. Cuando los aditivos se encuentran en estado sólido a temperatura normal, el controlador de temperatura del depósito de aditivo 41 puede operarse para fundir los aditivos por calentamiento, etc. Métodos distintos al calentamiento incluyen un método de adición de un disolvente orgánico y un método de llevar a los aditivos en contacto con un fluido compresible. Cuando el mezclador 67 incluye un agitador, el polímero producido en el recipiente de reacción 66 y los aditivos se pueden agitar.

<Etapa de granulación>

A continuación, se explicará la etapa de granulación del método de fabricación de partículas de la presente realización. Esta etapa de granulación es una etapa de inyección del producto de polímero fundido Y3 obtenido en la etapa de polimerización mediante el suministro de un segundo fluido compresible al producto fundido Y3 para

granularlo en partículas.

Aquí, un ejemplo en el que se utiliza el aparato de fabricación de partículas 1 se muestra en la Figura 4 se explicará. El cilindro 51 almacena nitrógeno como un ejemplo de una sustancia que se convierte en el segundo fluido compresible por la quinta trayectoria. La bomba 52 aplica presión al nitrógeno almacenado en el cilindro 51, y suministra nitrógeno a la sexta trayectoria a través de la válvula de contrapresión 53. Un acumulador de presión se puede proporcionar entre la bomba 52 y la válvula de contrapresión 53, si es necesario. La presión aplicada por la bomba 52 o el acumulador de presión no se limita particularmente y puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la finalidad. Sin embargo, es preferentemente 1 MPa o más, más preferentemente 10 MPa a 200 MPa, y en particular preferentemente 31 MPa a 100 MPa. Si la presión aplicada al fluido compresible es inferior a 1 MPa, el polímero se puede fluidizar, pero podría no plastificarse suficiente para su granulación. No importa qué tan alta sea la presión, pero una presión más alta requiere un aparato más robusto, lo que aumenta el coste de instalación.

El nitrógeno suministrado por la bomba 52 se calienta por el calentador 61 para convertirse en un fluido compresible. La temperatura que se establece en el calentador 61 no está particularmente limitada, siempre que sea una temperatura que pueda convertir la sustancia suministrada en un fluido compresible.

A continuación, la válvula de contrapresión 68 se abre para suministrar el producto fundido Y3 que contiene el polímero producido y el primer fluido compresible del recipiente de reacción 66 a la boquilla 69. Como resultado, el producto fundido Y3 suministrado desde el recipiente de reacción 66 se lleva continuamente en contacto con el segundo fluido compresible suministrado desde el cilindro 51, y se inyecta continuamente desde la boquilla 69 a la presión atmosférica debido a la diferencia de presión. De esta manera, el producto fundido Y3 se puede inyectar desde la boquilla 69, con el segundo fluido compresible suministrado.

En este caso, debido a que se suministra el segundo fluido compresible, la concentración del contenido de sólidos del producto fundido a inyectarse disminuye, lo que contribuye a la reducción adicional de la viscosidad del producto fundido Y3. Como resultado, no solo el producto fundido Y3 se inyecta de forma controlada a una temperatura constante, sino que también la velocidad de inyección (velocidad lineal a la salida) se incrementa, y la fuerza de cizallamiento en el producto fundido Y3 se incrementa también junto con el aumento de la velocidad lineal a la salida). Además, el uso de nitrógeno como el segundo fluido compresible alivia el grado de caída de temperatura por efecto Joule-Thomson que acompaña al cambio de presión en la boquilla 69, por lo que es menos probable que la boquilla 69 se obstruya. El Producto fundido Y3 inyectado desde la boquilla 69 se solidifica después de que se convierte en partículas P. En este caso, el efecto sinérgico de reducción de la viscosidad del producto fundido y el descenso de la concentración del contenido de sólido permite la fabricación de partículas finas uniformes sin fusión durante un largo tiempo. También existe el efecto de que las partículas P a fabricar se estabilicen a una forma uniforme.

De acuerdo con el método de fabricación de la presente realización, el monómero polimerizable por apertura de anillo se polimeriza por apertura de anillo, mientras se pone en contacto con el fluido compresible, lo que da como resultado el producto de polímero fundido Y3 que se forma a una temperatura que es aproximadamente igual al punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo. En comparación con esto, cuando para granular un polímero, la mezcla del polímero con un fluido compresible se realiza después del calentamiento y la fundición del polímero como en el método convencional, es necesario calentar el polímero a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión del polímero. De acuerdo con el método de fabricación de la presente invención que permite la granulación a una temperatura baja, es posible suprimir la despolimerización del polímero en gran medida desde el nivel de despolimerización que se produce en el método de fabricación convencional. Esto puede dar a las partículas P una proporción del monómero polimerizable por apertura de anillo que se ha convertido en polímero del 96 % en moles o más, preferentemente del 98 % en moles o más. Si la proporción de conversión en el polímero es menor que 96 % en moles, las partículas no tienen suficientes características térmicas para calificar como un polímero, y podrían requerir una operación separada para eliminar el monómero polimerizable por apertura de anillo. En la presente realización, la proporción de conversión al polímero es una proporción del monómero polimerizable por apertura de anillo que ha contribuido a la producción de polímero con respecto al monómero polimerizable por apertura de anillo preparado como la materia prima. La cantidad del monómero polimerizable por apertura de anillo que ha contribuido a la producción de polímero se obtiene restando la cantidad del monómero polimerizable por apertura de anillo que ha permanecido sin reaccionar (monómero polimerizable por apertura de anillo restante) de la cantidad de polímero producido.

<<Partículas>>

El número de peso molecular medio del polímero obtenido en la presente realización se puede ajustar por la cantidad de iniciador. Aunque no está particularmente limitado, el número de peso molecular medio es normalmente de 120.000 a 200.000. Si el número de peso molecular medio es mayor que 200.000, la alta viscosidad puede degradar la eficacia de la producción, lo que no es rentablemente favorable. Si el número de peso molecular medio es inferior a 120.000, las partículas podrían no tener desfavorablemente suficiente fuerza como un polímero. El cociente de la división del número de peso molecular medio del polímero obtenido de acuerdo con la presente realización entre el número de peso molecular medio del mismo es preferentemente de 1,0 a 2,5, y más

preferentemente de 1,0 a 2,0. Si este valor es mayor que 2,0, es probable que la reacción de polimerización haya progresado de forma no uniforme, lo que es desfavorable porque las propiedades físicas del polímero son difíciles de controlar.

5 Cuando las partículas se fabrican de acuerdo con la presente realización sin un catalizador de metal, las partículas tienen una excelente seguridad y estabilidad, puesto que no contienen sustancialmente ningún catalizador de metal, ningún disolvente orgánico, y muy poco monómero restante. Por lo tanto, las partículas de la presente realización
10 pueden utilizarse ampliamente para fines tales como productos diarios, productos farmacéuticos, productos cosméticos, tóneres electrofotográficos, etc. En la presente realización, el catalizador de metal significa un catalizador que se utiliza para la polimerización por apertura de anillo y que contiene un metal. Lo que se entiende por no contiene sustancialmente ningún catalizador de metal es que el contenido del catalizador de metal en el polímero medido mediante un método de análisis convencional, tal como espectrometría de emisión ICP, espectrometría de absorción atómica, y colorimetría es igual o menor que el límite de detección. En la presente
15 realización, el disolvente orgánico significa un disolvente que se hace de una sustancia orgánica y se utiliza para la polimerización por apertura de anillo, y que puede disolver el polímero producido de la reacción polimerización por apertura de anillo. Lo que se entiende no conteniendo sustancialmente ningún disolvente orgánico es que el contenido del disolvente orgánico en el polímero medido por el método de medición descrito a continuación es igual o menor que el límite de detección.

20 (Método para medir el disolvente orgánico residual)

Se añade 2-propanol (2 partes en masa) al polímero diana de medición (1 parte en masa) y se someten a la dispersión por onda ultrasónica durante 30 minutos. Después de esto, el producto resultante se almacena en un refrigerador (5 °C) durante 1 día o más, y se extrae el disolvente orgánico en el polímero. La solución sobrenadante
25 se analiza por cromatografía de gases (con GC-14A fabricado por Shimadzu Corporation), y el disolvente orgánico y el monómero restante en el polímero se cuantifican, para obtener de ese modo una medición de la concentración de disolvente orgánico. Las condiciones de medición para este análisis son las siguientes.

Aparato:	GG-14A fabricado por Shimadzu Corporation
Columna:	CBP20-M 50-0,25
Detector:	FID
Cantidad de inyección:	1 µl a 5 µl
Gas vehículo:	He 2,5 kg/cm ²
Caudal de hidrógeno:	0,6 kg/cm ²
Caudal de aire:	0,5 kg/cm ²
Velocidad del gráfico:	5 mm/min
Sensibilidad:	Intervalo 101×Atten 20
Temperatura de la columna:	40 °C
Temperatura de inyección:	150 °C

30 [Segunda realización]

(Ejemplo Aplicado)

A continuación, se explicará una segunda realización como un ejemplo aplicado de la primera realización. En la
35 segunda realización, un complejo se sintetizará, con el ajuste apropiado de las temporizaciones para agregar múltiples tipos de monómeros polimerizables por apertura de anillo. En la presente realización, el complejo significa un copolímero que incluye dos o más tipos de segmentos de polímero obtenidos mediante la polimerización de monómeros dividiéndolos en una pluralidad de líneas del sistema, o una mezcla de dos o más tipos de polímeros obtenidos por polimerización de monómeros dividiéndolos en una pluralidad de líneas del sistema. Dos métodos
40 para sintetizar un complejo estereo, como un ejemplo del complejo, se explicarán a continuación.

<Primer método>

El primer método se explicará a continuación con referencia a la Figura 5 y la Figura 6. La Figura 5 y la Figura 6 son
45 diagramas a modo de ejemplo que muestran un ejemplo de un aparato de fabricación de partículas utilizado en el primer método. En el primer método, se produce un polímero en el mismo método de fabricación que la primera realización en una línea 1 del sistema de un aparato de fabricación de partículas 2 de la Figura 5, y el polímero obtenido como producto intermedio se pone en contacto con un segundo monómero polimerizable por apertura de anillo recién introducido en una segunda línea 2 del sistema para mezclarse con el mismo continuamente en
50 presencia del primer fluido compresible, para fabricar así partículas PP como un producto complejo (producto de polímero final). También es posible fabricar un producto complejo que contiene tres o más tipos de segmentos, proporcionando repetidamente líneas del sistema similares a la línea 2 del sistema de fabricación de partículas 2 de la Figura 5 en serie.

A continuación, un ejemplo específico del aparato de fabricación de partículas 2 se explicará con referencia a la Figura 6. El aparato de fabricación de partículas 2 incluye como una línea 1 del sistema, una configuración similar a la sección A (véase Figura 4) del aparato de fabricación de partículas 1, y como una línea 2 del sistema, una sección C y una configuración similar a la sección B del aparato de fabricación de partículas 1. Las secciones A y B del aparato de fabricación de partículas 2 no se explicarán en detalle porque son casi iguales a las secciones A y B del aparato de fabricación de partículas 1.

En el aparato de fabricación de partículas 2, la sección C es igual que la sección A, excepto que incluye un mezclador 170 entre un mezclador 164 y un mezclador 165 para la mezcla con el polímero que contiene el primer fluido compresible que se produce en la sección A.

En la sección C de la línea 2 del sistema, un depósito de monómero 111 es el mismo que el depósito de monómero 11 de la sección A de la línea 1 del sistema, excepto que la sustancia almacenada en su interior es un segundo monómero polimerizable por apertura de anillo. En la sección C de la línea 2 del sistema, un cilindro 121, un depósito de catalizador 131, y un depósito de aditivo 141 son los mismos que el cilindro 21, el depósito de catalizador 31, y el depósito de aditivo 41 de la sección A de la línea 1 del sistema, y el fluido compresible, el catalizador, y los aditivos almacenados en su interior pueden ser iguales o diferente de los almacenados en la sección A. En la sección C de la línea 2 del sistema, las bombas (112, 122, 132, 142), válvulas (113, 123, 133, 143), mezcladores (164, 165, 167), y un recipiente de reacción 166 son los mismos que las bombas (12, 22, 32, 42), las válvulas (13, 23, 33, 43), los mezcladores (64, 65, 67), y el recipiente de reacción 66 de la sección A de la línea 1 del sistema, respectivamente. El mezclador 164 incluye una entrada de monómero 164a para introducir un monómero polimerizable por apertura de anillo y una entrada de fluido compresible 164b para introducir un fluido compresible.

El mezclador 170 es un aparato que mezcla un producto fundido Y1-2 suministrado desde el mezclador 164 y que contiene el segundo monómero polimerizable por apertura de anillo con un producto de polímero fundido Y3 como un producto intermedio suministrado desde la sección A del sistema línea 1 para producir de ese modo un producto fundido Y4. El mezclador 170 no está particularmente limitado siempre que pueda mezclar uniformemente el producto fundido Y1-2 que contiene el segundo monómero polimerizable por apertura de anillo con el producto de polímero fundido Y3 suministrado desde la línea 1 del sistema obtenido mediante la polimerización por apertura de anillo del primer monómero polimerizable por apertura de anillo, y puede igual o diferente de mezclador 164.

En el primer método, el primer monómero polimerizable por apertura de anillo (por ejemplo, L-lactida) se polimeriza en el recipiente de reacción 66, y después de que la reacción se completa cuantitativamente, se polimeriza adicionalmente en el recipiente de reacción 166 al que se añade un monómero polimerizable por apertura de anillo de enantiómero (por ejemplo, D-lactida) como un ejemplo del segunda monómero polimerizable por apertura de anillo. Como resultado, se obtiene un copolímero de bloque estéreo. Un producto fundido Y5 que contiene el copolímero de bloque estéreo obtenido se somete a la misma etapa de granulación que la primera realización para convertirse en partículas PP a partir del complejo. Este método es muy útil, puesto que apenas provoca la racemización, puesto que puede promover la reacción a un punto igual o menor que el punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo con menos monómero polimerizable por apertura de anillo restante, y porque puede obtener las partículas PP con una reacción eficaz de una etapa.

<Segundo método>

A continuación, el segundo método se explicará con referencia a la Figura 7. La Figura 7 es un diagrama a modo de ejemplo que muestra un aparato de fabricación de partículas 3 utilizado en el segundo método. En el segundo método, una pluralidad de tipos de polímeros cada uno fabricados por el método de fabricación de la primera realización se mezclan continuamente en presencia del primer fluido compresible, para obtener de ese modo un producto complejo. Los múltiples tipos de polímeros son productos de polimerización de monómeros polimerizables por apertura de anillo que son cada uno enantiómeros. El aparato de fabricación de partículas 3 incluye: una sección de polimerización en la que aquellas similares a la sección A del aparato de fabricación de partículas 1 se disponen en paralelo; un mezclador 80; y una sección de granulación similar a la sección B del aparato de fabricación de partículas 1.

El mezclador 80 no está particularmente limitado siempre que pueda mezclar los múltiples tipos de polímeros suministrados desde las secciones A de las respectivas líneas del sistema, y sus ejemplos incluyen un mezclador de unión en T convencional, un mezclador turbulento que utiliza activamente un flujo turbulento, un mezclador estático, y un mezclador de colisión central que hace que dos flujos de líquido colisionen en el área de mezcla. También es preferible que el mezclador 80 se pueda controlar en temperatura por un calentador, una camisa, etc. La temperatura para la mezcla de los polímeros con el mezclador 80 (temperatura de mezcla) se puede ajustar a la misma temperatura que la temperatura de reacción de polimerización en los recipientes de reacción 66 de las secciones A, de las respectivas líneas del sistema. El mezclador 80 puede incluir también un mecanismo separado para suministrar un fluido compresible a los polímeros a mezclar.

Las entradas de polímero del mezclador 80 se conectan a los puertos de descarga de las secciones A de las respectivas líneas del sistema a través de un tubo de ultra alta presión resistente a la presión o similar. Aquí, el

orificio de descarga de la sección de A significa el orificio de descarga del recipiente de reacción 66 o del mezclador 67. En cualquier caso, los polímeros producidos en las secciones A de las respectivas líneas del sistema pueden suministrarse al mezclador 80 como mantenerse en el estado fundido, sin volver a la presión normal. Como resultado, las viscosidades de los polímeros respectivos disminuyen bajo la presencia del fluido compresible, lo que hace posible que dos o más tipos de polímeros se mezclen con el mezclador 80 a una temperatura mucho más baja. La Figura 7 muestra un ejemplo en el que dos secciones A se disponen en paralelo con una tubería de ultra alta presión o similares, pero tres o más secciones A pueden disponerse en paralelo con una pluralidad de juntas.

En el segundo método, monómeros en forma de L y forma de D (por ejemplo, lactida) se polimerizan, cada uno, en las etapas de polimerización de las secciones A de antemano en presencia del primer fluido compresible. A continuación, los respectivos polímeros obtenidos a partir de la polimerización se mezclan en presencia del primer fluido compresible, para obtener de ese modo un complejo. Por lo general, los polímeros tales como ácido poliláctico se descomponen a menudo cuando se calientan y se disuelven de nuevo, incluso si contienen un monómero polimerizable por apertura de anillo infinitamente pequeño restante. El segundo método es útil porque al igual que el primer método, puede suprimir la racemización y la degradación térmica del ácido poliláctico que tiene una viscosidad baja habiéndose fundido en presencia del primer fluido compresible, mezclándolo al mismo o por debajo de su punto de fusión.

La fabricación de un complejo estereo mediante la polimerización de monómeros polimerizables por apertura de anillo que son, cada uno, enantiómeros se ha explicado por el primer método y el segundo método. Sin embargo, los monómeros polimerizables por apertura de anillo utilizados en la presente realización no tienen que ser, cada uno, enantiómeros. Además, combinando el primer método y el segundo método, es posible mezclar copolímeros de bloques entre sí para formar un complejo estereo.

<<Efecto de la realización>>

De acuerdo con el método de polimerización de la presente realización, es posible proporcionar un polímero excelente en rentabilidad, poca peligrosidad del medio ambiente, eficacia de ahorro de energía, y eficacia de ahorro de recursos, y excelente en moldeabilidad y estabilidad térmica, para las siguientes razones.

(1) La reacción progresa a una temperatura más baja que por un método de polimerización por fundición para fomentar la reacción a una temperatura alta (por ejemplo, superior a 150 °C).

(2) La reacción progresa a baja temperatura lo que no causa sustancialmente ninguna reacción secundaria, lo que permite producir un polímero con un alto rendimiento con respecto al monómero polimerizable por apertura de anillo añadido (es decir, hay poco monómero polimerizable por apertura de anillo restante sin reaccionar). Por lo tanto, una etapa de purificación para retirar cualquier monómero polimerizable por apertura de anillo sin reaccionar que reduciría la moldeabilidad y la estabilidad térmica se puede simplificar u omitir.

(3) Cuando un catalizador orgánico se selecciona como el catalizador, el polímero no contiene un catalizador de metal. Por lo tanto, ninguna etapa de eliminación del catalizador de metal es necesaria.

(4) En un método de polimerización que utiliza un disolvente orgánico, una etapa de eliminación del disolvente es necesaria con el fin de utilizar el polímero obtenido en su estado sólido. El método de polimerización de la presente realización está libre de un líquido de desecho, etc., puesto que utiliza un fluido compresible, y se puede obtener un polímero seco en un proceso de una sola etapa. Por lo tanto, el método se puede simplificar o prescindir de una etapa de secado.

(5) El uso de los fluidos compresibles puede conseguir una reacción de polimerización por apertura de anillo sin un disolvente orgánico.

(6) La reacción de polimerización por apertura de anillo progresa de manera uniforme, debido a que se promueve con un catalizador después de que el monómero polimerizable por apertura de anillo se funde en el fluido compresible. Por lo tanto, el polímero obtenido por este método se utiliza adecuadamente para la fabricación de un copolímero con un enantiómero o con otro tipo de monómero.

Ejemplos

La presente realización se explicará con mayor detalle a continuación con ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos Ejemplos. En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se realiza la siguiente evaluación.

<Proporción de monómero convertido en polímero>

- Proporción de lactida convertida en polímero

Con un resonador nuclear magnética JNM-AL300 fabricado por JEOL Ltd., la medición de resonancia magnética nuclear del producto polimérico (ácido poliláctico) para constituir las partículas se realizó en cloroformo pesado. En este caso, la proporción de un área de pico cuarteto atribuida a lactida (4,98 ppm a 5,05 ppm) a un área de pico cuarteto atribuida al ácido poliláctico (5,10 ppm a 5,20 ppm) se calculó, y el céntuplo de esta proporción se utilizó como la cantidad de monómero sin reaccionar (% en moles). La proporción de conversión al polímero fue el valor

obtenido restando la cantidad calculada de monómero sin reaccionar de 100.

- Proporción de ϵ -caprolactona convertida en polímero

Con un resonador nuclear magnética JNM-AL300 fabricado por JEOL Ltd., la medición de resonancia magnética nuclear del producto de policaprolactona obtenida se realizó en cloroformo pesado. En este caso, la proporción de un área de pico triplete atribuida a la caprolactona (4,22 ppm a 4,25 ppm) a un área de pico triplete atribuida a la policaprolactona (4,04 ppm a 4,08 ppm) se calculó y se utilizó el céntuplo de esta proporción como la cantidad de monómero de caprolactona sin reaccionar (% en moles). La proporción de conversión a polímero fue el valor

- Proporción de carbonato de propileno convertido en polímero

Con un resonador nuclear magnética JNM-AL300 fabricado por JEOL Ltd., la medición de resonancia magnética nuclear del producto de policarbonato obtenida se realizó en cloroformo pesado. En este caso, la proporción de un área de pico triplete atribuida al carbonato de propileno (4,54 ppm) a un área de pico triplete atribuida al policarbonato (4,22 ppm a 4,25 ppm) se calculó y se utilizó el céntuplo de esta proporción como la cantidad de monómero de carbonato de propileno sin reaccionar (% en moles). La proporción de conversión a polímero fue el valor obtenido restando la cantidad calculada de cada monómero sin reaccionar de 100.

<Viscosidad del producto fundido>

Con un viscosímetro de vibración (XL/7 fabricado por Hydramotion Ltd.), un producto de polímero para constituir las partículas se colocó en una célula de alta presión como una muestra, y la viscosidad del mismo se midió en las mismas condiciones de temperatura y presión que aquellas a las que se inyectó el producto fundido (por ejemplo, a 40 °C y 50 MPa). En este caso, la muestra se estableció en la unidad de medición, y la temperatura y la presión se controlaron para mantener las condiciones a las que se inyectó el producto fundido. Cuando la viscosidad se estabilizó a un nivel constante, esta viscosidad se midió como la viscosidad del producto fundido Y3 cuando se inyectó a esas condiciones de temperatura y presión.

<Productividad continua>

Después de que los aparatos de fabricación de partículas (1, 2, 3) se han operado continuamente durante 8 horas o más, el mezclador 64 se desmonta para evaluar visualmente si cualquier producto gelificado se ha adherido a la porción de tubería individual, tornillos, etc. Como resultados de la evaluación visual, ninguna adhesión de producto gelificado se calificó como A, y ninguna adhesión del producto gelificado se calificó como B.

<Volumen de Partículas-tamaño de partícula medio D_v y número-tamaño de partícula medio D_n , y proporción (D_v/D_n)>

El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las partículas coloreadas y la proporción (D_v/D_n) se midieron con un instrumento de medición del tamaño de partícula ("contador Coulter TAIL" fabricado por Coulter Electronics Ltd.).

En primer lugar, un tensioactivo (alquil éter de polioxietileno, Nombre del producto: DRYWELL) (0,1 ml a 5 ml) se añadió como un dispersante a una solución acuosa electrolítica (100 ml a 150 ml). Aquí, un 1 % en masa de solución acuosa NaCl preparada con cloruro de sodio primario (ISOTON-II fabricado por Coulter Ltd.) se utilizó como la solución electrolítica. Después, se añadió una muestra diana de medición (2 mg a 20 mg). La solución electrolítica en la que se suspendió la muestra se sometió a dispersión durante 1 minuto a 3 minutos con un aparato de dispersión de ultrasonidos. El volumen y el número de partículas coloreadas se midieron con el instrumento de medición mencionado anteriormente, con una abertura de 100 μm , para derivar de este modo una distribución de volumen y una distribución de número. A partir de las distribuciones obtenidas, se obtuvo el volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las partículas coloreadas.

Los canales utilizados fueron 13 canales, es decir, canales de 2,00 μm o más grandes, pero inferiores a 2,52 μm ; 2,52 μm o superior, pero inferiores a 3,17 μm ; 3,17 μm o superior, pero inferiores a 4,00 μm ; 4,00 μm o superior, pero inferiores a 5,04 μm ; 5,04 μm o superior, pero inferiores a 6,35 μm ; 6,35 μm o superior, pero inferiores a 8,00 μm ; 8,00 μm o superior, pero inferiores a 10,08 μm ; 10,08 μm o superior, pero inferiores a 12,70 μm ; 12,70 μm o superior, pero inferiores a 16,00 μm ; 16,00 μm o superior, pero inferiores a 20,20 μm ; 20,20 μm o superior, pero inferiores a 25,40 μm ; 25,40 μm o superior, pero inferiores a 32,00 μm ; y 32,00 μm o superior, pero inferiores a 4030 μm , y las partículas dianas tenían un tamaño de partícula de 2,00 μm o superior, pero inferior a 40,30 μm .

<Peso Molecular>

El peso molecular se midió mediante GPC (cromatografía de exclusión molecular) a las siguientes condiciones.

-Aparato: GPC-8020 (fabricado por Tosoh Corporation)
 -Columnas: TSK G2000HXL y G4000HXL (fabricadas por Tosoh Corporation)
 -Temperatura: 40 °C
 -Disolvente: THF (tetrahidrofurano)
 -Caudal: 1,0 ml/min

Se inyectó un polímero con una concentración de 0,5 % en masa (1 ml), y la distribución del peso molecular del polímero se midió a las condiciones descritas anteriormente. Una curva de calibración de peso molecular generada basándose en una muestra patrón de poliestireno monodisperso se aplicó a la distribución obtenida para calcular el número-peso molecular medio M_n y el peso-peso molecular medio M_w del polímero. La distribución del peso molecular es un valor obtenido dividiendo M_w entre M_n .

[Ejemplo 1]

En el Ejemplo 1, partículas de resina de un producto polimérico obtenido a partir de polimerizar por apertura de anillo una mezcla de L-lactida y D-lactida (90/10) fueron fabricadas con el aparato de fabricación de partículas 1 de la Figura 4. En Ejemplo 1, un cilindro de gas de ácido carbónico (dióxido de carbono) se utilizó como el cilindro 21, y un cilindro de nitrógeno se utilizó como el cilindro 51. En el Ejemplo 1, el depósito de aditivo 41, la bomba 42, y el mezclador 67 se no se utilizaron.

Lactida, que es un monómero polimerizable por apertura de anillo (una mezcla de L-lactida y D-lactida (proporción de masa: 90/10), se colocó en el depósito de monómero 1 del aparato de fabricación de partículas 1 que se muestra en la Figura 4, y se calentó y fundió. Alcohol laurílico, como iniciador, se colocó en el depósito de monómero 11 de tal manera que su contenido era de 1 moles con relación a 99 moles de lactida. La bomba 22 se accionó y la válvula 23 se abrió para introducir dióxido de carbono como el primer fluido compresible de tal manera que se llevó a 40 °C y 50 MPa. Además, la bomba 12 se accionó y la válvula 13 se abrió para llevar las materias primas en el depósito de monómero 11, que eran la mezcla de lactida y alcohol laurílico, en contacto con el primer fluido compresible continuamente y se mezclaron en el mezclador 64 (mezclador estático) para obtener un producto fundido Y1. En este momento, las materias primas se alimentaron al mezclador 64 a una velocidad de 190 partes en masa/min, y el primer fluido compresible se alimentó al mezclador 64 a una velocidad de 10 partes en masa/min.

A continuación, la bomba 32 se accionó y la válvula 33 se abrió para suministrar el catalizador de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) colocado en el depósito de catalizador 31 al mezclador 65 (mezclador estático) de tal manera que el contenido del catalizador fue de 0,1 moles con respecto a 99,9 moles de lactida, y se mezcló el catalizador con el producto fundido Y1 para obtener de ese modo un producto fundido Y2. El producto fundido Y2 obtenido se introdujo en el recipiente de reacción 66 (reactor tubular) para promover la polimerización por apertura de anillo de lactida para obtener de este modo un producto fundido Y3 que contiene un producto de polímero. El tiempo de permanencia medio de los productos fundidos (Y2, Y3) en el recipiente de reacción 66 se estableció en aproximadamente 20 minutos.

A continuación, el producto fundido Y3 obtenido se inyectó continuamente desde la boquilla 69 que tiene un diámetro de boquilla de 400 μ m, con nitrógeno supercrítico preparado como el segundo fluido compresible suministrada al producto fundido Y3 con la bomba 52 y el calentador 61 de tal manera que el fluido se mantuvo a 50 MPa y 40 °C. El Producto fundido Y3 inyectado se convirtió en partículas y se solidificó, para obtener de ese modo [Partículas de Resina 1].

La proporción del monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y3, y la productividad continua obtenida en el Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 1. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las [Partículas de Resina 1] y la proporción (D_v/D_n) se muestran también en la Tabla 1. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) del producto de polímero que constituye las [Partículas de Resina 1] se muestran también en la Tabla 1.

[Ejemplos 2 a 9]

Las [Partículas de Resina 2 a 9] fueron fabricados en la misma operación que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de iniciador, el tipo de catalizador, la cantidad de alimentación de materias primas, la cantidad de alimentación del primer fluido compresible, la temperatura de proceso, la presión de proceso, el tiempo de permanencia medio de los productos fundidos (Y2, Y3) en el recipiente de reacción 66, y el diámetro de la boquilla de la boquilla 69 se cambiaron como se muestra en la tabla 1 y la tabla 2. En cada tabla, DMAP indica N, N-dimetil-4-aminopiridina, DABCO indica 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, ITBU indica 1,3-di-terc-butilimidazol-2-ilideno, y estaño indica estaño di(2- etilhexanoato).

La proporción de monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y3, y la productividad continua obtenida en los Ejemplos 2 a 9 se muestran en la Tabla 1 y en la Tabla 2. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las [Partículas de Resina 2 a 9] y la proporción (D_v/D_n) se

muestran también en la Tabla 1 y en la Tabla 2. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) de los productos de polímero que constituyen las [Partículas de Resina 2 a 9] se muestran también en la Tabla 1 y en la Tabla 2.

5 [Ejemplos 10 a 12]

10 Las [Partículas de Resina 10 a 11] fueron fabricados en la misma operación que en el Ejemplo 2, excepto que el cilindro 51 se cambia del cilindro de nitrógeno a un cilindro de gas de ácido carbónico (dióxido de carbono) en el Ejemplo 10, y a un cilindro de aire en el Ejemplo 11 (Ejemplos 10 y 11). Las [Partículas de Resina 12] fueron fabricados de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que el mezclador 64 y el mezclador 65 se cambiaron a una unión en T (Ejemplo 12).

15 La proporción de monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y3, y la productividad continua obtenida en los Ejemplos 10 a 12 se muestran en la Tabla 3. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las [Partículas de Resina de 10 a 12] y la proporción (D_v/D_n) se muestran también en la Tabla 3. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) de los productos de polímero que constituyen las [Partículas de Resina de 10 a 12] se muestran también en la Tabla 3.

20 [Ejemplo Comparativo 1]

La misma operación que en el Ejemplo 1 se realizó, excepto que la válvula 23 se cerró y no se utilizó la bomba 22. Sin embargo, la reacción de polimerización no progresó suficientemente. En la Tabla 3, el símbolo "-" indica que no había tanto monómero restante sin reaccionar de modo que fue imposible medir el valor.

25 [Ejemplo 20]

Las [Partículas de Resina 20] fueron fabricadas en la misma operación que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de iniciador, el tipo del catalizador, la temperatura de proceso, y el diámetro de la boquilla se cambiaron como se muestra en la Tabla 3. En la tabla, el estaño indica estaño di(2-etilhexanoato).

30 La proporción de monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y3, y la productividad continua obtenida en el Ejemplo 20 se muestran en la Tabla 3. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las [Partículas de Resina 20] y la proporción (D_v/D_n) se muestran también en la Tabla 3. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) del producto de polímero que constituye la [Partículas de Resina 20] se muestran también en la Tabla 3.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Tipo de monómero	lactida	lactida	lactida	lactida	lactida
Cantidad de iniciador (% en moles)	1,0	1,0	0,5	0,5	0,2
Tipo de catalizador	DBU	DBU	DMAP	DMAP	DMAP
Cantidad de alimentación de materias primas (partes en masa/min)	190	190	190	380	190
Cantidad de alimentación de primer fluido compresible (partes en masa/min)	10	10	10	20	10
Temperatura de proceso (°C)	40	60	100	100	140
Presión de proceso (MPa)	50	70	40	60	45
Tiempo de permanencia medio (min)	20	20	20	10	20
Segundo tipo de fluido compresible	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno
Diámetro de boquilla	400	300	400	300	200
Proporción de conversión en polímero (% en moles)	100	100	100	100	100
Viscosidad del producto fundido (mPa·s)	700	320	440	230	40
Productividad continua	A	A	A	A	A
Volumen-tamaño de partícula medio (D_v) (μm)	87,2	40,3	60,1	31,5	12,4
Número- tamaño de partícula medio (D_n) (μm)	10,7	8,3	8,7	7,4	6,0
D_v/D_n	8,15	4,86	6,90	4,26	2,07
Número-peso molecular medio (M_n)	12.000	13.000	19.000	18.000	40.000
M_w/M_n	1,8	1,5	1,6	1,6	1,7

Tabla 2

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Tipo de monómero	lactida	lactida	lactida	lactida
Cantidad de iniciador (% en moles)	0,8	0,1	0,8	0,5
Tipo de catalizador	DABCO	ITBU	estaño	estaño
Cantidad de alimentación de materias primas (partes en masa/min)	190	190	570	190
Cantidad de alimentación de primer fluido compresible (partes en masa/min)	10	10	30	10
Temperatura de proceso (°C)	120	120	80	150
Presión de proceso (MPa)	70	20	60	65
Tiempo de permanencia medio (min)	20	20	500	20
Segundo tipo de fluido compresible	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno
Diámetro de boquilla	100	500	200	100
Proporción de conversión en polímero (% en moles)	100	100	100	100
Viscosidad del producto fundido (mPa·s)	22	2.000	150	5
Productividad continua	A	A	A	A
Volumen-tamaño de partícula medio (Dv) (µm)	7,3	186,2	21,7	5,2
Número- tamaño de partícula medio (Dn) (µm)	5,6	19,8	6,9	4,6
Dv/Dn	1,30	9,40	3,14	1,13
Número-peso molecular medio (Mn)	13.000	90.000	12.000	22.000
Mw/Mn	1,9	1,8	1,9	1,7

Tabla 3

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 20
Tipo de monómero	lactida	lactida	lactida	lactida	lactida
Cantidad de iniciador (% en moles)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,2
Tipo de catalizador	DBU	DBU	DBU	DBU	estaño
Cantidad de alimentación de materias primas (partes en masa/min)	190	190	190	190	190
Cantidad de alimentación de primer fluido compresible (partes en masa/min)	10	10	10	0	10
Temperatura de proceso (°C)	60	60	60	40	170
Presión de proceso (MPa)	70	70	70	50	50
Tiempo de permanencia medio (min)	20	20	20	20	20
Segundo tipo de fluido compresible	dióxido de carbono	aire	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno
Diámetro de boquilla	300	300	300	400	100
Proporción de conversión en polímero (% en moles)	100	100	100	-	100
Viscosidad del producto fundido (mPa·s)	310	320	300	-	13
Productividad continua	A	A	A	B	A
Volumen-tamaño de partícula medio (Dv) (µm)	38,3	40,6	37,1	-	5,8
Número- tamaño de partícula medio (Dn) (µm)	8,2	8,3	8,0	-	4,9
Dv/Dn	4,67	4,89	4,64	-	1,18
Número-peso molecular medio (Mn)	12.000	13.000	12.000	-	38.000
Mw/Mn	1,5	1,5	1,5	-	1,8

5 [Ejemplo 13]

En el Ejemplo 13, las partículas de resina fueron fabricadas con el aparato de fabricación de partículas 2 de la Figura 6. El aparato de fabricación de partículas 2 de la Figura 6 se constituye conectando la sección A del aparato de fabricación de partículas 1 de la Figura 4 con la sección C en serie. En el Ejemplo 13, un cilindro de gas de ácido carbónico (dióxido de carbono) se utilizó como el cilindro 21. Un cilindro de nitrógeno fue utilizado como el cilindro 51. En el Ejemplo 13, el depósito de catalizador 131, los depósitos de aditivos (41, 141), las bombas (42, 132, 142),

10

y los mezcladores (67, 165, 167) no se utilizaron.

Como un primer monómero, un monómero de L-lactida polimerizable por apertura de anillo se colocó en el depósito de monómero 11 del aparato de fabricación de partículas 2 que se muestra en la Figura 6, y se calentó y fundió. Como un iniciador, alcohol laurílico se colocó en el depósito de monómero 11 de tal manera que el contenido del mismo era de 1,0 moles con respecto a 99 moles de L-lactida. La bomba 22 se accionó y la válvula 23 se abrió para introducir dióxido de carbono como el primer fluido compresible de tal manera que se mantuvo a 120 °C y 60 MPa. Además, la bomba 12 se accionó y la válvula 13 se abrió para llevar las materias primas en el depósito de monómero 11, que eran la mezcla de L-lactida y alcohol laurílico, en contacto con el primer fluido compresible continuamente y se mezclaron en el mezclador 64 (mezclador estático) para obtener de este modo un producto fundido Y1-1. En este momento, las materias primas se alimentaron al mezclador 64 a una velocidad de 190 partes en masa/min, y el primer fluido compresible se alimentó al mezclador 64 a una velocidad de 10 partes en masa/min.

A continuación, la bomba 32 se accionó y la válvula 33 se abrió para suministrar el catalizador DMAP colocado en el depósito de catalizador 31 a el mezclador 65 (mezclador estático) de tal manera que el contenido del catalizador fue de 0,1 moles con respecto a 99,9 moles de L-lactida, y mezclar el catalizador con el producto fundido Y1-1, para obtener de ese modo un producto fundido Y2. El producto fundido Y2 obtenido se introdujo en el recipiente 66 (reactor tubular) de reacción para promover la polimerización por apertura de anillo de L-lactida, para obtener de ese modo un producto polimérico intermedio (producto fundido Y3) en un estado fundido. El tiempo de permanencia medio de los productos fundidos (Y2, Y3) en el recipiente de reacción 66 se estableció en aproximadamente 20 minutos.

Mientras tanto, como un segundo monómero, un monómero D-lactida polimerizable por apertura de anillo se colocó en el depósito de monómero 111 del aparato de fabricación de partículas 2 que se muestra en la Figura 6 y se calentó y se fundió. Como un iniciador, alcohol laurílico se colocó en el depósito de monómero 111 de tal manera que el contenido del mismo era de 1,0 moles con respecto a 99 moles de D-lactida. La bomba 122 se accionó y la válvula 123 se abrió para introducir dióxido de carbono como el primer fluido compresible de tal manera que se mantuvo a 120 °C y 60 MPa. Además, la bomba 112 se accionó y la válvula 113 se abrió para llevar las materias primas en el depósito de monómero 111, que eran la mezcla de D-lactida y alcohol laurílico, en contacto con el primer fluido compresible continuamente, y mezclarlas en el mezclador 164 (mezclador estático) para obtener de este modo un producto fundido Y1-2. En este momento, las materias primas se alimentaron al mezclador 164 a una velocidad de 190 partes en masa/min, y el primer fluido compresible se alimentó al mezclador 164 a una velocidad de 10 partes en masa/min.

El producto polimérico intermedio (producto fundido Y3) obtenido en la sección A y el producto fundido Y1-2 fueron ambos suministrados al mezclador 170 (mezclador estático) y se mezclaron entre sí, para obtener así un producto fundido Y4. El producto fundido Y4 obtenido se introdujo en el recipiente de reacción 166 (reactor tubular) para promover una reacción de polimerización del producto de polímero intermedio y el segundo monómero D-lactida, para obtener de ese modo un producto fundido Y5 que contiene un producto de polímero. El tiempo de permanencia medio de los productos fundidos (Y4, Y5) en el recipiente de reacción 166 se estableció en aproximadamente 20 minutos.

A continuación, el producto fundido Y5 obtenido se inyectó continuamente desde la boquilla 69 que tenía un diámetro de boquilla de 200 µm, con nitrógeno supercrítico preparado como el segundo fluido compresible suministrado al producto fundido Y5 con la bomba 52 y el calentador 61 de tal manera que el fluido se mantuvo a 60 MPa y 120 °C. El producto fundido Y5 inyectado se convirtió en partículas y se solidificó, para obtener de ese modo [Partículas de Resina 13].

La proporción de monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y5, y la productividad continua obtenida en el Ejemplo 13 se muestran en la Tabla 4. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las [Partículas de Resina 13] y la proporción (D_v/D_n) se muestran también en la Tabla 4. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) del producto de polímero que constituye las [Partículas de Resina 13] se muestran también en la Tabla 4.

[Ejemplos 14 a 16]

Las [Partículas de Resina 14 a 16] fueron fabricados en la misma operación que en el Ejemplo 13, excepto que el tipo de iniciador y la cantidad del iniciador se cambió como se muestra en la Tabla 4.

La proporción de monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y5, y la productividad continua obtenida en los Ejemplos 14 a 16 se muestran en la Tabla 4. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las [Partículas de Resina 14 a 16] y la proporción (D_v/D_n) se muestran también en la Tabla 4. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) de los productos de polímero que constituyen las [Partículas de Resina 14 a 16] se muestran también en la Tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Primer tipo de monómero	L-lactida	L-lactida	L-lactida	L-lactida
Segundo tipo de monómero	D-lactida	D-lactida	D-lactida	D-lactida
Tipo de iniciador	alcohol laurílico	hexanodiol	diol de policaprolactona	adipato de polibutileno
Cantidad de iniciador (% en moles)	1,0	1,0	-	-
Cantidad de iniciador (% en masa)	-	-	20	20
Segundo tipo de fluido compresible	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno
Diámetro de boquilla	200	200	200	200
Proporción de conversión en polímero (% en moles)	100	100	100	100
Viscosidad del producto fundido (mPa·s)	60	68	62	65
Productividad continua	A	A	A	A
Volumen-tamaño de partícula medio (Dv) (μm)	14,3	14,8	14,5	15,0
Número- tamaño de partícula medio (Dn) (μm)	6,0	6,1	6,2	6,1
Dv/Dn	2,38	2,42	2,33	2,45
Número-peso molecular medio (Mn)	18.000	17.000	18.000	18.000
Mw/Mn	1,9	1,9	1,9	1,9

En la Tabla 4, diol de policaprolactona se fabrica por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. El adipato de polibutileno es SANESTER 4620 fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.

[Ejemplo 17]

En el Ejemplo 17, las partículas de resina fueron fabricadas con el aparato de fabricación de partículas 3 de la Figura 7. El aparato de fabricación de partículas 3 de la Figura 7 se constituyó mediante la disposición de las secciones A del aparato de fabricación de partículas 1 de la Figura 4 en paralelo y el acoplamiento de las mismas a través del mezclador 80. En el Ejemplo 17, un cilindro de gas de ácido carbónico (dióxido de carbono) se utilizó como el cilindro 21. Un cilindro de nitrógeno se utilizó como el cilindro 51. En el Ejemplo 17, el depósito de aditivo 41, la bomba 42, y el mezclador 67 no se utilizaron ni en la línea 1 del sistema ni en la línea 2 del sistema.

Un monómero de L-lactida polimerizable por apertura de anillo se colocó en el depósito de monómero 11 de la línea 1 del sistema del aparato de fabricación de partículas 3 que se muestra en la Figura 7, y se calentó y fundió. Como un iniciador, alcohol laurílico se colocó en el depósito de monómero 11 de tal manera que el contenido del mismo era de 0,5 moles con respecto a 99,5 moles de L-lactida. La bomba 22 se accionó y la válvula 23 se abrió para introducir dióxido de carbono preparado como el primer fluido compresible de tal manera que se mantuvo a 120 °C y 60 MPa. Además, la bomba 12 se accionó y la válvula 13 se abrió para llevar las materias primas en el depósito de monómero 11, que eran la mezcla de L-lactida y alcohol laurílico, en contacto con el primer fluido compresible continuamente, y mezclarlas en el mezclador 64 (mezclador estático) para obtener de este modo un producto fundido Y1-1. En este momento, las materias primas se alimentaron al mezclador 64 a una velocidad de 190 partes en masa/min, y el primer fluido compresible se alimentó al mezclador 64 a una velocidad de 10 partes en masa/min.

A continuación, la bomba 32 se acciona y la válvula 33 se abre para suministrar un catalizador DMAP colocado en el depósito de catalizador 31 al mezclador 65 (mezclador estático) de tal manera que el contenido del catalizador fue de 0,1 moles con respecto a 99,9 moles de L-lactida, y mezclar el catalizador con el producto fundido Y1-1 para obtener un producto fundido Y2-1. El producto fundido Y2-1 obtenido se introdujo en el recipiente de reacción 66 (reactor tubular) para promover la polimerización por apertura de anillo de L-lactida para obtener de ese modo un producto fundido Y3-1 de poli (L-lactida).

En la línea 2 del sistema, la misma operación que en la línea 1 del sistema se realizó utilizando D-lactida como un monómero polimerizable por apertura de anillo para obtener de ese modo un producto fundido Y3-2 de poli(D-lactida). Poli(L-lactida) obtenido en la línea 1 del sistema y poli (D-lactida) obtenido en la línea 2 del sistema se suministra al mezclador 80 (mezclador estático) ambos conteniendo el primer fluido compresible, y se mezclan bien entre sí para de este modo obtener un producto fundido Y6.

A continuación, el producto fundido obtenido Y6 se inyecta continuamente desde la boquilla 69 que tiene un diámetro de boquilla de 200 μm, con nitrógeno supercrítico preparado como el segundo fluido compresible suministrado al producto fundido Y6 con la bomba 52 y el calentador 61 de tal manera que el fluido se mantuvo a 60 MPa y 120 °C. El producto fundido Y6 inyectado se convirtió en partículas y se solidificó, para obtener de ese modo [Partículas de Resina 17].

La proporción de monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y6, y la productividad continua obtenida en el Ejemplo 17 se muestran en la Tabla 5. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de [Partículas de Resina 17] y la proporción (D_v/D_n) se muestran también en la Tabla 5. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) del producto de polímero que constituye las [Partículas de Resina 17] se muestran también en la Tabla 5.

[Ejemplos 18 y 19]

Las [Partículas de Resina 18 y 19] fueron fabricadas en la misma operación que en el Ejemplo 17, excepto que el tipo de monómeros y la cantidad de alimentación de las materias primas se cambiaron como se muestra en la Tabla 5.

La proporción de monómero convertido en polímero, la viscosidad del producto fundido Y6, y la productividad continua obtenida en los Ejemplos 18 y 19 se muestran en la Tabla 5. El volumen-tamaño de partícula medio D_v y el número-tamaño de partícula medio D_n de las [Partículas de Resina 18 y 19] y la proporción (D_v/D_n) se muestran también en la Tabla 5. El número-peso molecular medio M_n y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) de los productos de polímero que constituyen las [Partículas de Resina 18 y 19] se muestran también en la Tabla 5.

Debido a que se utilizó un método de fabricación que no utiliza un disolvente orgánico en los Ejemplos 1 a 20, las [Partículas de Resina de 1 a 20] no contenían sustancialmente ningún disolvente orgánico.

Tabla 5

	Ejemplo 17		Ejemplo 18		Ejemplo 19	
	Línea 1 del sistema	línea Sistema 2	línea 1 del sistema	línea 1 del sistema	línea Sistema 2	línea 1 del sistema
Tipo de monómero	L-lactida	D-lactida	L-lactida	L-lactida	D-lactida	L-lactida
Cantidad de alimentación de materias primas (partes en masa/min)	190	190	570	190	190	570
Cantidad de alimentación de primer fluido compresible (partes en masa/min)	10	10	30	10	10	30
Segundo tipo de fluido compresible	nitrógeno		nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno	nitrógeno
Diámetro de boquilla	200		200		100	
Proporción de conversión en polímero (% en moles)	100		100		100	
Viscosidad del producto fundido (mPa·s)	100		45		31	
Productividad continua	A		A		A	
Volumen-tamaño de partícula medio (D_v) (μm)	17,9		12,9		9,6	
Número- tamaño de partícula medio (D_n) (μm)	6,5		6,0		5,7	
D_v/D_n	2,75		2,15		1,68	
Número-peso molecular medio (M_n)	18.000		17.000		18.000	
M_w/M_n	1,7		1,6		1,7	

Los aspectos de la presente invención son como sigue, por ejemplo.

<1> Un método de fabricación de partículas, que incluye:

polimerizar por apertura de anillo de un monómero polimerizable por apertura de anillo después de llevar el monómero polimerizable por apertura de anillo en contacto con un primer fluido compresible; y

granular un polímero obtenido en la polimerización por apertura de anillo inyectando el polímero y el primer fluido compresible.

<2> El método de fabricación de partículas de acuerdo con <1>, en el que en la granulación, el polímero se inyecta con un segundo fluido compresible suministrado al polímero.

<3> El método de fabricación de partículas de acuerdo con <1> o <2>, en el que el monómero polimerizable por apertura de anillo se polimeriza por apertura de anillo en presencia de un catalizador.

<4> El método de fabricación de partículas de acuerdo con una cualquiera de <1> a <3>, en el que una proporción del monómero polimerizable por apertura de anillo convertido en polímero es del 98 % en moles o más.

5 <5> El método de fabricación de partículas de acuerdo con una cualquiera de <1> a <4>, en el que el monómero polimerizable por apertura de anillo se pone en contacto con el primer fluido compresible para fundir el monómero polimerizable por apertura de anillo.

<6> El método de fabricación de partículas de acuerdo con <2>, en el que el primer fluido compresible incluye dióxido de carbono, y en el que el segundo fluido compresible incluye nitrógeno.

10

Lista de signos de referencia

1, 2, 3 aparato de fabricación de partículas
11, 111 depósito de monómero
15 12, 22, 32, 42, 52, 112, 122, 132, 142 bomba
13, 23, 33, 43, 113, 123, 133, 143 válvula
64, 65, 67, 70, 80, 164, 165, 167 mezclador
66, 166 recipiente de reacción
53, 68 válvula de contrapresión
20 69 boquilla
21, 51, 121 cilindro
31, 131 depósito de catalizador
41, 141 depósito de aditivo
61 calentador
25 P partículas (producto de polímero)
PP partículas (producto complejo)

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de partículas, que comprende:

5 polimerizar por apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo después de poner el monómero polimerizable por apertura de anillo en contacto con un primer fluido compresible; y
granular un polímero obtenido en la polimerización por apertura de anillo inyectando el polímero y el primer fluido compresible,
10 en donde en la granulación, el polímero se inyecta con un segundo fluido compresible suministrado al polímero
en donde el primer fluido compresible comprende dióxido de carbono, y
en donde el segundo fluido compresible comprende nitrógeno.

2. El método de fabricación de partículas de acuerdo con la reivindicación 1,
15 en el que el monómero polimerizable por apertura de anillo se polimeriza por apertura de anillo en presencia de un catalizador.

3. El método de fabricación de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2,
20 en el que una proporción del monómero polimerizable por apertura de anillo convertido en el polímero es del 98 % en moles o más.

4. El método de fabricación de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
en el que el monómero polimerizable por apertura de anillo se pone en contacto con el primer fluido compresible para fundir el monómero polimerizable por apertura de anillo.

FIG. 1

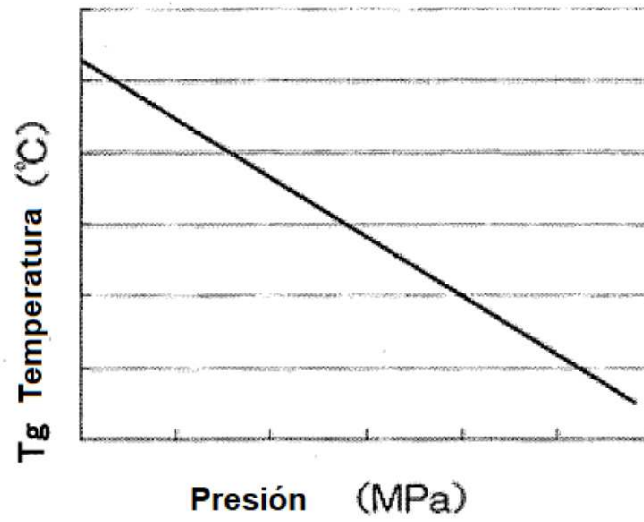


FIG. 2

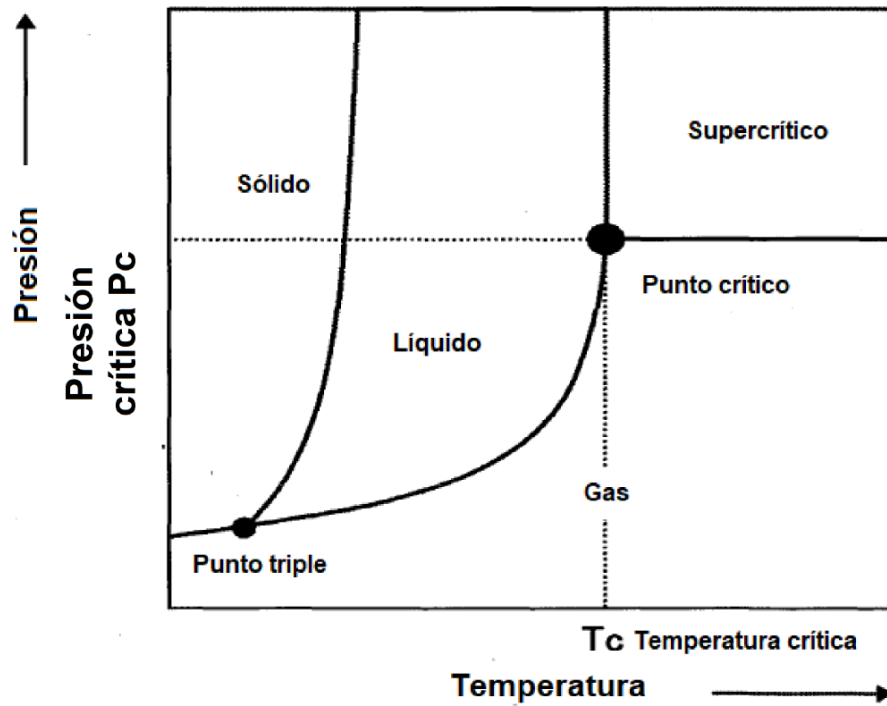


FIG. 3

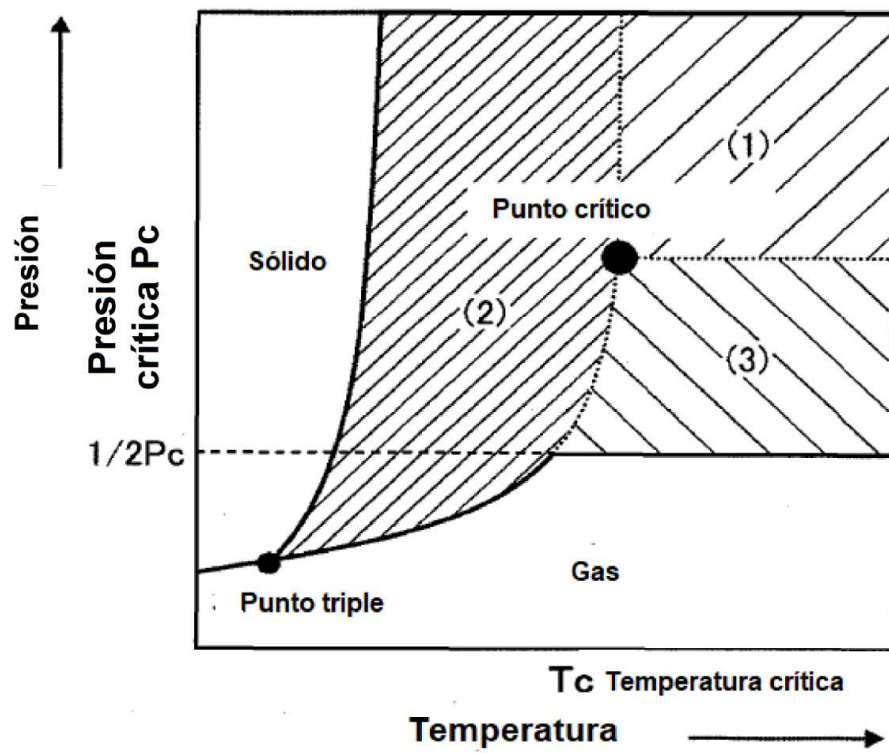


FIG. 4

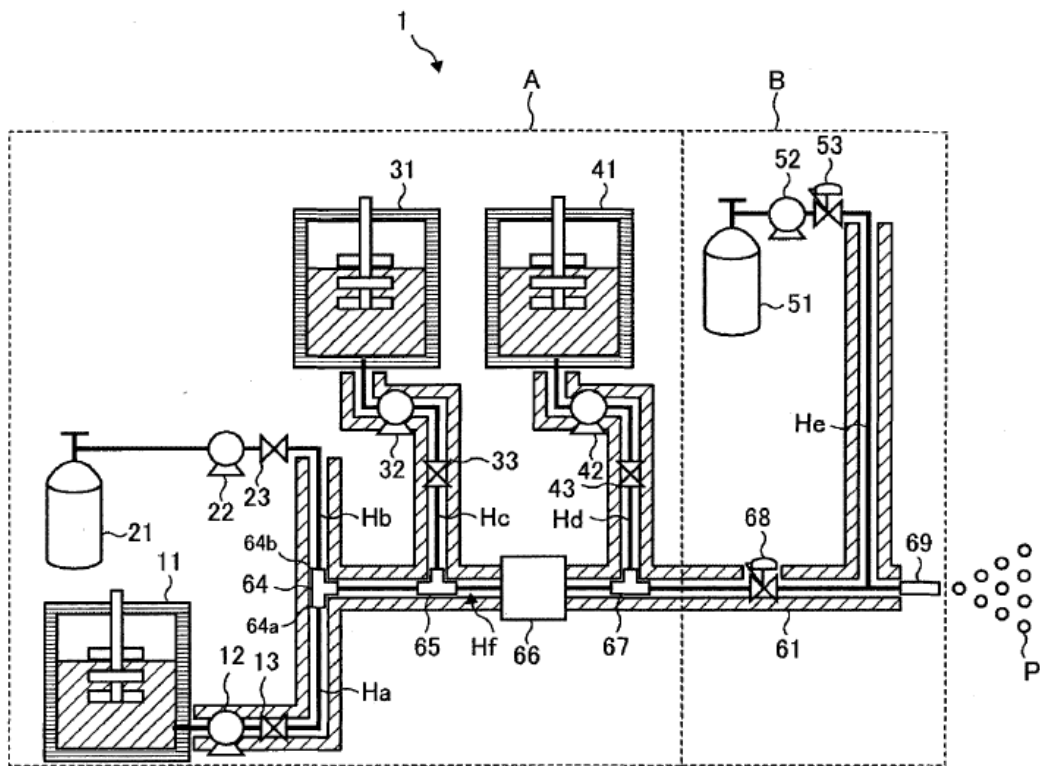


FIG. 5

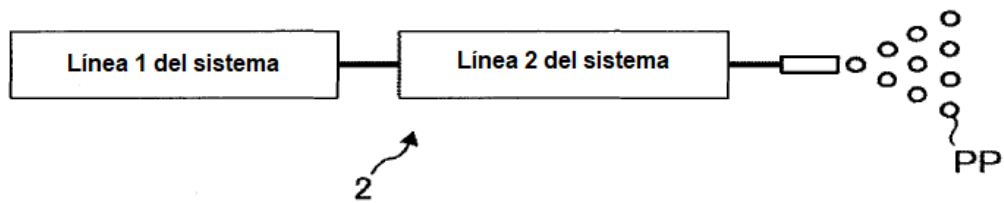


FIG. 6

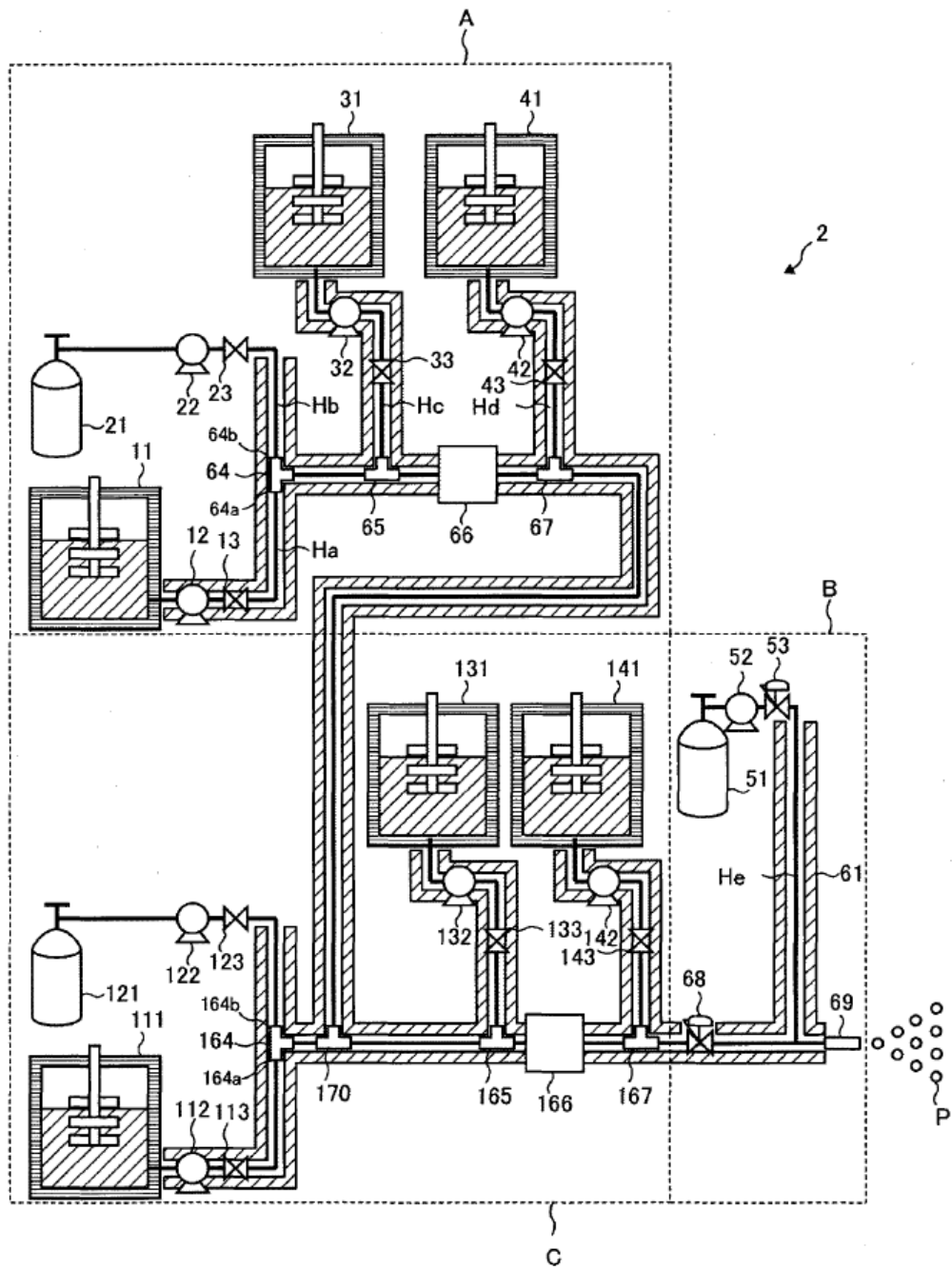


FIG. 7

