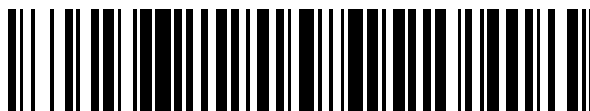


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 860**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/08** (2006.01)

**C08G 85/00** (2006.01)

**C08L 101/16** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

**B01J 19/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2013 PCT/JP2013/052291**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13121893**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2013 E 13749202 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2814866**

54 Título: **Método para producir polímero y dispositivo para producir polímero**

30 Prioridad:

**14.02.2012 JP 2012029282**

**31.08.2012 JP 2012191183**

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

**29.10.2019**

73 Titular/es:

**RICOH COMPANY, LTD. (100.0%)  
3-6, Nakamagome 1-chome, Ohta-ku  
Tokyo 143-8555, JP**

72 Inventor/es:

**NEMOTO, TAICHI y  
TANAKA, CHIAKI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 728 860 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 para producir polímero y dispositivo para producir polímero

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir un polímero mediante polimerización por apertura de anillo de un monómero polimerizable por apertura de anillo

**10 Antecedentes de la técnica**

Con el fin de producir, por ejemplo, copolímeros de bloque, convencionalmente se ha conocido un método para producir un polímero en el que se polimerizan monómeros polimerizables por apertura de anillo en una pluralidad de fases divididas. En un método divulgado a modo de ejemplo, se polimeriza D-lactida para obtener poli-ácido D-láctico, y el poli-ácido D-láctico se polimeriza con L-lactida, para producir, de ese modo, un copolímero de bloque estéreo de poli(ácido láctico) (véase PTL 1). De acuerdo con el método divulgado, se usa diclorometano que es un disolvente orgánico en cada una de la etapa de polimerización de D-lactida y la etapa de polimerización de L-lactida. Cuando la polimerización se realiza usando un disolvente orgánico, existe un problema porque el disolvente orgánico permanece como un líquido de desecho después de la polimerización.

Como un método para polimerizar un monómero polimerizable por apertura de anillo sin usar un disolvente orgánico, se divulga un método para polimerizar lactida en dióxido de carbono supercrítico (véase NPL 1). De acuerdo con el método divulgado, se polimeriza lactida en un procedimiento que incluye: cargar un autoclave con lactida, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), y alcohol bencílico; añadir dióxido de carbono al autoclave; agitar la mezcla a 80 °C y 70 atm; y añadir dióxido de carbono al autoclave para pasar la presión a 250 atm. De acuerdo con este método, se obtiene un polímero que tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 10.000 haciendo reaccionar durante 16 horas.

Lista de citas

Literatura de patente

PTL 1: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública (JP-A) n.º 2009-1614

Literatura no de patente

NPL 1: Idriss Blakey, Anguang Yu, Steven M. Howdle, Andrew K. Whittakera y Kristofer J. Thurechta, Green Chemistry, 2011, Advance Article

FABRICE STASSIN ET AL: "Polymerization of (L,L)-lactide and copolymerization with [epsilon]-caprolactone initiated by dibutyltin dimethoxide in supercritical carbon dioxide", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 43, n.º 13, 1 de julio de 2005 (2005-07-01), páginas 2777-2789, XP055164529, ISSN: 0887-624X; DOI: 10.1002/pola.20735 divulga una polimerización de (L,L)-lactida y copolimerización con [épsilon]-caprolactona.

El documento US2011/0218313 divulga un método para producir partículas de polímero que comprende polimerizar un monómero polimerizable por apertura de anillo en presencia de un fluido de compresión para producir un polímero.

**Sumario de la invención****50 Problema técnico**

Sin embargo, cuando se polimeriza un monómero polimerizable por apertura de anillo tal como láctica usando un fluido de compresión tal como dióxido de carbono supercrítico, se tarda demasiado tiempo en completar la reacción de polimerización. Por lo tanto, cuando se polimeriza un monómero polimerizable por apertura de anillo en una pluralidad de fases divididas incluyendo una fase de polimerizar el monómero polimerizable por apertura de anillo usando un fluido de compresión, se tarda demasiado tiempo en producir un polímero y por lo tanto la eficiencia de producción disminuye, lo que es problemático.

La presente invención tiene por objeto resolver los diversos problemas en la técnica y conseguir el siguiente objetivo. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un polímero, que acorta el tiempo requerido para una primera etapa de polimerización y produce de manera eficiente un polímero en un corto tiempo cuando se polimeriza por apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo en una pluralidad de fases divididas

**65 Solución al problema**

El alcance de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas. Cualquier referencia a "realización/realizaciones", "ejemplo(s)" o "aspecto(s) de la invención" en esta descripción que no entra dentro del alcance de las reivindicaciones se interpretará como ejemplo(s) ilustrativo(s) para entender la invención.

5 Entre otros, un método para producir un polímero de la presente invención contiene: una primera etapa de polimerización de suministrar de manera continua y poner en contacto entre sí al menos un primer monómero que es un éster cíclico o un carbonato cíclico, que es polimerizable por apertura de anillo, y un fluido de compresión, que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, nitrógeno, metano, etano, propano, 2,3-dimetilbutano y etileno, para permitir, de este modo, que el  
10 primer monómero lleve a cabo la polimerización por apertura de anillo para generar de manera continua un producto intermedio; y una segunda etapa de polimerización de poner en contacto entre sí el producto intermedio y un segundo monómero, que es de clase idéntica a la del primer monómero, para permitir, de este modo, que el producto intermedio y el segundo monómero lleven a cabo la polimerización.

#### 15 **Efectos ventajosos de la invención**

La presente invención puede resolver los diversos problemas en la técnica, conseguir el objetivo mencionado anteriormente, y proporcionar un método para producir un polímero, que acorta el tiempo requerido para una primera etapa de polimerización y produce de manera eficiente un polímero en un corto tiempo cuando se polimeriza por  
20 apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo en una pluralidad de fases divididas.

#### **Breve descripción de los dibujos**

La FIG. 1 es un diagrama de fases general que ilustra el estado de una sustancia que depende de las  
25 condiciones de presión y de temperatura.

La FIG. 2 es un diagrama de fases que define un fluido de compresión usado en la presente invención.

La FIG. 3 es un diagrama de sistema que ilustra un ejemplo de una etapa de polimerización usada en la presente invención.

#### 30 **Descripción de realizaciones**

(Método para producir polímero)

A continuación, se explicará específicamente una realización de la presente invención.

35 El método para producir un polímero de la presente realización contiene al menos una primera etapa de polimerización una segunda etapa de polimerización y puede contener adicionalmente otras etapas adecuadamente seleccionadas.

40 <Primera etapa de polimerización>

La primera etapa de polimerización es una etapa de suministrar de manera continua y poner en contacto entre sí al menos un primer monómero que es un éster cíclico o un carbonato cíclico, y un fluido de compresión que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de  
45 dinitrógeno, nitrógeno, metano, etano, propano, 2,3-dimetilbutano, y etileno, para permitir, de este modo, que el primer monómero lleve a cabo la polimerización por apertura de anillo para generar de manera continua un producto intermedio.

<Segunda etapa de polimerización>

50 La segunda etapa de polimerización es una etapa de poner en contacto entre sí el producto intermedio y un segundo monómero, que es de clase idéntica a la del primer monómero, para permitir, de este modo, que el producto intermedio y el segundo monómero lleven a cabo la polimerización.

55 -Materias primas-

Se explicarán las sustancias, tales como un monómero polimerizable por apertura de anillo, usadas como materias primas en el método de producción anteriormente mencionado.

60 En la presente realización, las materias primas son materiales para la producción de un polímero y son materiales que se transforman en componentes constitutivos de un polímero. Por otra parte, las materias primas contienen un primer monómero, que es polimerizable por apertura de anillo, y un segundo monómero, y puede contener adicionalmente de manera apropiada sustancias opcionales seleccionadas, tales como un iniciador, y aditivos.

65 --Monómero--

El primer monómero usado en el método para producir un polímero de la presente realización es un monómero que es polimerizable por apertura de anillo (polimerizable por apertura de anillo monómero). Que es polimerizable por apertura de anillo significa que puede realizar polimerización por apertura de anillo.

5 El primer monómero y el segundo monómero son de clase idéntica entre sí. Monómeros de clase idéntica entre sí se refieren a monómeros que tienen la misma composición química y la misma configuración estérica. Cabe destacar que, los isómeros ópticos (por ejemplo, D-lactida y L-lactida), que tienen la misma composición química pero diferentes configuraciones estéricas, pueden denominarse monómero de clase diferente entre sí.

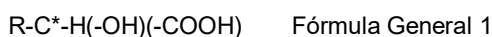
10 En el método para producir un polímero de la presente realización, cuando el primer monómero y el segundo monómero son de clase idéntica entre sí, los monómeros de clase idéntica entre sí se polimerizan a una pluralidad de fases divididas para producir un polímero.

15 Cuando el primer monómero y el segundo monómero son isómeros ópticos entre sí (es decir, el primer monómero y el segundo monómero son de clase diferente entre sí), se produce un copolímero de bloque estereo. Es decir, cuando el primer monómero y el segundo monómero son de clase diferente entre sí, se produce un polímero de bloque.

--Monómero polimerizable por apertura de anillo--

20 El monómero polimerizable por apertura de anillo usado como primer monómero o segundo monómero en el método para producir un polímero de la presente realización se selecciona adecuadamente dependiendo del fin previsto sin ninguna limitación y, aunque puede depender de una combinación del monómero polimerizable por apertura de anillo y un fluido de compresión, el monómero polimerizable por apertura de anillo es un monómero que tiene una estructura de anillo que contiene un esqueleto de carbonilo, tal como un enlace éster. El enlace carbonilo se forma con oxígeno, que tiene una alta electronegatividad y un carbono enlazado junto con un enlace  $\pi$ . Debido a los electrones del enlace  $\pi$ , el oxígeno se polariza negativamente y el carbono se polariza positivamente y, por lo tanto, se potencia la reactividad. En el caso en el que el fluido de compresión sea dióxido de carbono, se asume que la afinidad entre el dióxido de carbono y el polímero generado es alta, ya que el esqueleto de carbonilo es similar a la estructura del dióxido de carbono. Como resultado de estas funciones, se potencia un efecto plastificante del polímero generado usando el fluido de compresión. Ejemplos de tal monómero polimerizable por apertura de anillo que tiene una estructura de anillo que contiene un esqueleto de carbonilo incluyen éster cíclico y carbonato cíclico.

35 El éster cíclico no está limitado particularmente, pero es preferentemente un dímero cíclico obtenido mediante la deshidratación-condensación de una forma L y/o una forma D de un compuesto representado por la Fórmula General 1.



40 En la Fórmula General 1, R es un grupo alquilo C1-C10 y "C\*" representa un carbono asimétrico.

Ejemplos específicos del compuesto representado por la Fórmula General 1 incluyen enantiómeros de ácido láctico, enantiómeros de ácido 2-hidroxibutanoico, enantiómeros de ácido 2-hidroxipentanoico, enantiómeros de ácido 2-hidroxihexanoico, enantiómeros de ácido 2-hidroxihexanoico, enantiómeros de ácido 2-hidroxioctanoico, enantiómeros de ácido 2-hidroxinonanoico, enantiómeros de ácido 2-hidroxidecanoico, enantiómeros de ácido 2-hidroxidodecanoico y enantiómeros de ácido 2-hidroxidodecanoico. Entre ellos, los enantiómeros de ácido láctico son preferentes puesto que son altamente reactivos y están disponibles con facilidad. Estos dímeros cíclicos pueden usarse independientemente o en combinación.

50 Ejemplos del éster cíclico distintos del compuesto representado por la Fórmula General 1 incluyen lactona alifática, tal como  $\beta$ -propiolactona,  $\beta$ -butirolactona,  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -hexanolactona,  $\gamma$ -octanolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\delta$ -hexanolactona,  $\delta$ -octanolactona,  $\epsilon$ -caprolactona,  $\delta$ -dodecanolactona,  $\alpha$ -metil- $\gamma$ -butirolactona,  $\beta$ -metil- $\delta$ -valerolactona, glicolida y lactida. Entre ellos, la  $\epsilon$ -caprolactona es particularmente preferente puesto que es altamente reactiva y está disponible con facilidad.

55 El carbonato cíclico no está limitado particularmente y ejemplos del mismo incluyen carbonato de etileno y carbonato de propileno. Estos monómeros polimerizables por apertura de anillo pueden usarse independientemente o en combinación.

60 ---Otros monómeros---

65 En la presente realización, monómeros usados como el segundo monómero distintos del monómero polimerizable por apertura de anillo se seleccionan de manera apropiada de monómeros conocidos dependiendo del fin previsto sin limitación alguna. Ejemplos de los otros monómeros incluyen compuestos de isocianato y compuestos de glicidilo.

El compuesto de isocianato no está particularmente limitado, y ejemplos de los mismos incluyen un compuesto de isocianato polifuncional convencionalmente conocido, tal como isoforona diisocianato, hexametileno diisocianato, lisina diisocianato, xileno diisocianato, tolieno diisocianato, difenilmetano diisocianato, y ciclohexano diisocianato.

- 5 El compuesto de glicidilo no está particularmente limitado, y ejemplos de los mismos incluyen un compuesto de glicidilo polifuncional convencionalmente conocido, tal como dietilenglicol diglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, y tereftalato de diglicidilo.

-Catalizador-

- 10 En la presente realización, se usa de manera adecuada un catalizador. El catalizador se selecciona de manera apropiada dependiendo del fin previsto sin limitación alguna, y puede ser un catalizador de metal que contiene un átomo de metal o un catalizador orgánico libre de un átomo de metal.

- 15 El catalizador de metal se selecciona de manera apropiada de los catalizadores de metal convencionales dependiendo del fin previsto sin limitación alguna, y ejemplos de los mismos incluyen: un compuesto de estaño, tal como octilato de estaño, dibutilato de estaño, y di(2-etilhexanoato) de estaño; un compuesto de aluminio, tal como acetilacetato de aluminio, y acetato de aluminio; un compuesto de aluminio, tal como titanato de tetraisopropilo, y titanato de tetrabutilo; un compuesto de zirconio, tal como isopropóxido de zirconio; y un compuesto de antimonio, tal como trióxido de antimonio.

- 20 El catalizador usado en la presente realización es preferentemente un catalizador orgánico libre de un átomo de metal (un compuesto orgánico libre de un átomo de metal) para aplicaciones que requieren seguridad y estabilidad de un producto generado. En la presente realización, se prefiere usar un catalizador orgánico libre de un átomo de metal como catalizador puesto que el tiempo requerido para la reacción de polimerización puede acortarse en comparación con el caso en el que se polimeriza por apertura de anillo un monómero polimerizable por apertura de anillo mediante un método de producción convencional usando un catalizador orgánico libre de un átomo de metal, para proporcionar, de este modo, un método de producción de polímero excelente en la tasa de polimerización. En la presente realización, el catalizador orgánico libre de un átomo de metal puede ser cualquier catalizador orgánico, siempre que contribuya a una reacción de apertura de anillo del monómero polimerizable por apertura de anillo para formar un producto intermedio activo junto con el monómero polimerizable por apertura de anillo, y puede retirarse y regenerarse a través de una reacción con alcohol.

- 35 El catalizador orgánico libre de un átomo de metal se selecciona de manera apropiada dependiendo del fin previsto sin limitación alguna, pero es preferentemente un compuesto (nucleofílico) que tiene basicidad y que sirve como agente nucleofílico, más preferentemente un compuesto que contiene nitrógeno nucleofílico básico (compuesto de nitrógeno), e incluso más preferentemente un compuesto cíclico que contiene nitrógeno nucleofílico básico. Cabe destacar que el agente nucleofílico (nucleofilia) es una especie química (y características de la misma) que reaccionan con un electrófilo. El compuesto mencionado anteriormente no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen monoamina cíclica, diamina cíclica (un compuesto de diamina cíclica que tiene un esqueleto de amidina), un compuesto de triamina cíclica que tiene un esqueleto de guanidina, un compuesto aromático heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno, carbina N-heterocíclica. Cabe destacar que un catalizador orgánico catiónico se usa para la reacción de polimerización por apertura de anillo, pero el catalizador orgánico catiónico elimina el hidrógeno (retrocorte) de la cadena principal de un polímero y por lo tanto se amplía la distribución del peso molecular de un producto polimérico resultante y es difícil obtener el producto polimérico que tiene un peso molecular elevado.

- 50 Ejemplos de la monoamina cíclica incluyen quinaclidona. 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 triamina 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).

- 55 Ejemplos del compuesto aromático heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno incluyen N,N-dimetil-4-aminopiridina (DMAP), 4-pirrolidinopiridina (PPY), pirrocolina, imidazol, pirimidina y purina. Ejemplos de la carbina N-heterocíclica incluyen 1,3-di-terc-butylimidazol-2-ilideno (ITBU). Entre ellos, se prefieren DABCO, DBU, DPG, TBD, DMAP, PPY e ITBU, ya que tienen alta nucleofilia sin estar fuertemente afectados por impedimento estérico, o tienen puntos de ebullición tales que puede retirarse bajo presión reducida.

- 60 Entre estos catalizadores orgánicos libres de átomos de metal, por ejemplo, DBU es líquido a temperatura ambiente, y tiene un punto de ebullición. En el caso de que se seleccione tal catalizador orgánico libre de un átomo de metal para su uso, el catalizador orgánico puede retirarse de manera sustancialmente cuantitativa del polímero obtenido tratando el polímero bajo presión reducida. Cabe destacar que el tipo de disolvente orgánico, o si se realiza o no un tratamiento de retirada, se determina dependiendo de un uso previsto de un producto polimérico generado.

- 65 La cantidad y el tipo del catalizador orgánico para su uso no pueden determinarse incondicionalmente ya que varían

dependiendo de una combinación del fluido de compresión y el monómero polimerizable por apertura de anillo para su uso, 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, e incluso más preferentemente del 0,3 % en moles al 0,5 % en moles, con respecto al 100 % en moles del monómero polimerizable por apertura de anillo. Cuando la cantidad del mismo es menor del 0,01 % en moles, el catalizador orgánico se desactiva antes de completarse la reacción de polimerización, y como resultado no puede obtenerse un polímero que tiene un peso molecular objetivo 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 producción de la presente realización, a diferencia de los monómeros mencionados anteriormente, pueden usarse un iniciador de polimerización por apertura de anillo (iniciador) y otros aditivos como sustancias opcionales de las materias primas.

---Iniciador---

En la presente realización, un iniciador se usa adecuadamente para controlar el peso molecular de un polímero según se ha obtenido. Como iniciador puede usarse un iniciador convencional. El iniciador puede ser, por ejemplo, mono- o dialcohol alifático o alcohol polihídrico, siempre y cuando sea a base de alcohol y puede ser o bien saturado o bien insaturado. Ejemplos específicos del iniciador incluyen: monoalcohol tal como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, nonanol, decanol, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico y alcohol estearílico; dialcohol tal como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, nonanodiol, tetrametilenglicol y polietilenglicol; alcohol polihídrico tal como glicerol, sorbitol, xilitol, ribitol, eritritol y trietanol amina; y otros tales como lactato de metilo y lactato de etilo.

Además, como iniciador puede usarse un polímero que tiene un resto alcohol en un extremo terminal del mismo, tal como policaprolactonodiol y politetrametilenglicol. El uso de un polímero de este tipo permite sintetizar copolímeros dibloque o copolímero tribloque.

La cantidad del iniciador se puede ajustar adecuadamente dependiendo del peso molecular previsto del polímero resultante, pero es preferentemente del 0,05 % en moles al 5 % en moles, con respecto al 100 % en moles del primer monómero. Para evitar que una reacción se inicie de forma desigual, el iniciador se mezcla preferentemente en cantidad suficiente con el primer monómero antes de que el primer monómero se ponga en contacto con un catalizador de polimerización.

---Aditivo---

Por otra parte, puede añadirse un aditivo para la polimerización por apertura de anillo, si es necesario. Ejemplos del aditivo incluyen un tensioactivo, un antioxidante, un estabilizante, un agente antiempañante, un absorbente de rayos UV, un pigmento, un colorante, partículas inorgánicas, diversas cargas, un estabilizador térmico, un retardador de la llama, un agente de nucleación de cristales, un agente antiestático, un agente de mejora de humectación de superficie, un adyuvante de incineración, un lubricante, un producto natural, un agente de liberación, un plastificante y otros componentes similares. En caso necesario, un terminador de polimerización, ácido benzoico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido acético y ácido láctico) se pueden usar tras la finalización de la reacción de polimerización. La cantidad de los aditivos varía dependiendo del fin previsto para añadir el aditivo o del tipo de los aditivos, pero es preferentemente de 0 partes en masa a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la composición polimérica.

El tensioactivo para usar es preferentemente un tensioactivo que se disuelva en el fluido de compresión y tenga una compatibilidad tanto con el fluido de compresión como con el monómero polimerizable por apertura de anillo. El uso de tal tensioactivo puede producir el efecto de que la reacción de polimerización pueda proceder uniformemente y que el polímero resultante tenga una estrecha distribución de peso molecular y pueda producirse fácilmente como partículas. Cuando se usa el tensioactivo, el tensioactivo puede añadirse al fluido de compresión o puede añadirse al monómero polimerizable por apertura de anillo. En el caso en el que se usa dióxido de carbono como fluido de compresión, por ejemplo, puede usarse un tensioactivo que tenga grupos de afinidad con el dióxido de carbono y grupos que tengan afinidad con el monómero. Ejemplos de tal tensioactivo incluyen un tensioactivo fluorado y un tensioactivo de silicona.

En cuanto al estabilizador, se usan aceite de soja epoxidado y carbodiimida. Como antioxidante se usan 2,6-di-t-butil-4-metil fenol y butilhidroxianisol. Como agente antiempañante se usan éster de ácido graso de glicerina y citrato de monoestearilo. Como carga se usan un estabilizador térmico, un retardador de la llama, un agente de liberación de molde interno y aditivos inorgánicos que tienen el efecto de un agente de núcleo de cristal (por ejemplo, arcilla, talco y sílice). Como pigmento se usan óxido de titanio, negro de carbono y azul ultramarino.

-Fluido de compresión-

A continuación, se explica un fluido de compresión para usarlo en el método para producir un polímero de la presente realización, haciendo referencia a las FIG. 1 y 2. La FIG. 1 es un diagrama de fases que ilustra el estado de una sustancia que depende de las condiciones de presión y de temperatura. La FIG. 2 es un diagrama de fases que define un fluido de compresión usado en la presente realización. En la presente realización, la expresión "fluido de compresión" se refiere a un estado de una sustancia presente en una cualquiera de las regiones (1), (2) y (3) de la FIG. 2 en el diagrama de fases de la FIG. 1.

En las regiones de este tipo se sabe que la sustancia tiene una densidad extremadamente alta y muestra comportamientos diferentes de los que presenta a temperatura normal y presión normal. Cabe destacar 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 de alta densidad no condensable a una temperatura y presión que superan los correspondientes puntos críticos, que son los puntos limitantes en los que un gas y un líquido pueden coexistir. Cuando una sustancia se encuentra en la región (2), la sustancia es un líquido, pero en la presente realización, es un gas licuado obtenido mediante compresión de una sustancia que existe como un gas a temperatura normal (25 °C) y a presión ambiente (1 atm). Cuando una sustancia se encuentra en la región (3), la sustancia se encuentra en estado gaseoso, pero en la presente invención, es un gas de alta presión cuya presión es 1/2 o superior a la presión crítica ( $P_c$ ), es decir, 1/2 de  $P_c$  o superior.

El fluido de compresión comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, nitrógeno, metano, etano, propano, 2,3-dimetilbutano y etileno. Entre ellos, el dióxido de carbono es preferente puesto que la presión crítica y la temperatura crítica del dióxido de carbono son, respectivamente, de aproximadamente 7,4 MPa y de aproximadamente 31 °C y, de este modo, se forma fácilmente un estado supercrítico de dióxido de carbono. Además, el dióxido de carbono es no inflamable y, por lo tanto, se manipula con facilidad. Estos fluidos de compresión pueden usarse independientemente o en combinación.

Convencionalmente, el dióxido de carbono supercrítico se considera no utilizable como disolvente para la polimerización aniónica viva, puesto que el dióxido de carbono es reactivo con un compuesto nucleofílico que tiene basicidad (véase "The Latest Applied Technology of Supercritical Fluid" (CHO RINKAI RYUTAI NO SAISHIN OUYOU GIJUTSU)," páginas 173, publicado por NTS Inc. el 15 de marzo de 2004). Los presentes inventores, sin embargo, han superado este hallazgo convencional. Es decir, se ha descubierto que un catalizador orgánico nucleofílico que tiene basicidad coordina de manera estable con un monómero polimerizable por apertura de anillo para abrir el anillo del mismo, y la reacción de polimerización avanza de manera cuantitativa en un corto tiempo y como resultado avanza de manera viva incluso en dióxido de carbono supercrítico. En este caso, la expresión "una reacción que avanza de una manera viva" significa que la reacción avanza de manera cuantitativa sin implicar reacciones secundarias tales como reacción de migración y reacción de terminación, y el polímero producido tiene una estrecha distribución de peso molecular (monodispersidad).

«Dispositivo para producir polímero»

Un dispositivo para producir un polímero de la presente realización contiene: una sección de reacción a través de la que pasa un fluido de compresión, en el que la sección de reacción contiene: una entrada de primer monómero dispuesta en un lado aguas arriba de la sección de reacción, y configurada para introducir un primer monómero que es polimerizable por apertura de anillo; una entrada de catalizador dispuesta en un lado aguas abajo de la sección de reacción con respecto a la entrada de primer monómero, y configurada para introducir un catalizador; una entrada de segundo monómero dispuesta en un lado aguas abajo de la sección de reacción con respecto a la entrada de catalizador, y configurada para introducir un segundo monómero; y una salida de polímero dispuesta en un lado aguas abajo de la sección de reacción con respecto a la entrada de segundo monómero, y configurada para descargar un polímero obtenido a través de una polimerización del segundo monómero y un producto intermedio que se obtiene a través de polimerización del primer monómero. Si es necesario, el dispositivo para producir un polímero contiene además otros miembros.

El método mencionado anteriormente para producir un polímero puede llevarse a cabo de manera adecuada por el dispositivo para producir un polímero.

La sección de reacción puede contener una primera sección de reacción y una segunda sección de reacción.

La primera sección de reacción contiene: una entrada de primer monómero dispuesta en un lado aguas arriba de la primera sección de reacción, y configurada para introducir un primer monómero que es polimerizable por apertura de anillo; una entrada de catalizador dispuesta en un lado aguas abajo de la primera sección de reacción con respecto a la entrada de primer monómero, y configurada para introducir un catalizador; y una salida de producto intermedio dispuesta en un lado aguas abajo de la primera sección de reacción con respecto a la entrada de catalizador, y configurada para descargar un producto intermedio obtenido a través de polimerización del primer monómero. Si es necesario, la primera sección de reacción contiene además otros miembros.

La segunda sección de reacción contiene: una entrada de segundo monómero dispuesta en un lado aguas arriba de la segunda sección de reacción, y configurada para introducir un segundo monómero; una entrada de producto

intermedio dispuesta en un lado aguas arriba de la segunda sección de reacción, y configurada para introducir el producto intermedio obtenido a través de polimerización del primer monómero; una salida de polímero dispuesta en un lado aguas abajo de la segunda sección de reacción con respecto a la entrada de segundo monómero, y configurada para descargar un polímero obtenido a través de polimerización del producto intermedio y el segundo monómero. Si es necesario, la segunda sección de reacción contiene además otros miembros. La segunda sección de reacción puede contener una segunda entrada de catalizador dispuesta en un lado aguas abajo de la segunda sección de reacción con respecto a la entrada de segundo monómero, y configurada para introducir un segundo catalizador.

Además, el dispositivo para producir un polímero es preferentemente un dispositivo tubular para producir de manera continua un polímero, que contiene una entrada de primer monómero para introducir un primer monómero que es polimerizable por apertura de anillo en un extremo del dispositivo (en el lado aguas arriba mencionado anteriormente); una salida de polímero dispuesta en el otro extremo del dispositivo y configurada para descargar un polímero obtenido a través de polimerización del segundo monómero y un producto intermedio que se obtiene a través de polimerización del primer monómero; una entrada de fluido de compresión para introducir un fluido de compresión en un extremo mencionado anteriormente del dispositivo; una entrada de catalizador para introducir un catalizador y dispuesta entre un extremo mencionado anteriormente y el otro extremo del dispositivo; y una entrada de segundo monómero para introducir un segundo monómero y dispuesta entre la entrada de catalizador mencionada anteriormente y el otro extremo del dispositivo.

Se explicará un dispositivo de reacción de polimerización que contiene un dispositivo para producir un polímero y adecuadamente usado en el método para producir un polímero de la presente realización haciendo referencia a la FIG. 3 a continuación. La FIG. 3 es un diagrama de sistema que ilustra un ejemplo de la etapa de polimerización en la presente realización. La etapa de polimerización en esta realización es una etapa de tipo continuo. En el diagrama de sistema de la FIG. 3, el dispositivo de reacción de polimerización 100 contiene: una unidad de suministro 100a para suministrar materias primas, tal como un monómero polimerizable por apertura de anillo y un fluido de compresión; y un cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b configurado para permitir que el monómero polimerizable por apertura de anillo suministrado por la unidad de suministro 100a lleve a cabo la polimerización.

La unidad de suministro 100a contiene tanques (1, 3, 5, 7, 11, 21, 27), alimentadores dosificadores (2, 4, 22) y bombas dosificadoras (6, 8, 12, 28).

El tanque 1 de la unidad de suministro 100a almacena el monómero polimerizable por apertura de anillo como el primer monómero. El monómero polimerizable por apertura de anillo que va a almacenarse puede ser un polvo o un líquido. El tanque 3 almacena materiales sólidos (en polvo o gránulos) entre el iniciador y los aditivos. El tanque 5 almacena materiales líquidos entre el iniciador y los aditivos. De una manera alternativa posible, una parte o todo el iniciador y aditivos se mezclan con el monómero polimerizable por apertura de anillo por adelantado y la mezcla resultante se almacena en el tanque 1. El tanque 7 almacena el fluido de compresión. El tanque 11 almacena el catalizador. El tanque 21 almacena el segundo monómero. El tanque 27 almacena el fluido de compresión. El fluido de compresión almacenado en el tanque 27 no está particularmente limitado pero es preferentemente el mismo que el fluido de compresión almacenado en el tanque 7 para que la reacción de polimerización avance de manera uniforme. Cabe destacar que, los tanques (7, 27) pueden almacenar un gas o sólido que se convierte en un fluido de compresión mediante aplicación de calor o presión durante el proceso de suministrarse al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b, o en el cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. En este caso, el gas o sólido almacenado en los tanques (7, 27) puede formarse en el estado de (1), (2), o (3) representado en el diagrama de fases de la FIG. 2, dentro del cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b con la aplicación de calor o presión.

El alimentador dosificador 2 mide el monómero polimerizable por apertura de anillo almacenado en el tanque 1 y suministra de manera continua el monómero polimerizable por apertura de anillo medido al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. El alimentador dosificador 4 mide los materiales sólidos almacenados en el tanque 3 y suministra de manera continua los materiales sólidos medidos al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. La bomba dosificadora 6 mide los materiales líquidos almacenados en el tanque 5 y suministra de manera continua los materiales líquidos medidos al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. La bomba dosificadora 8 suministra de manera continua el fluido de compresión almacenado en el tanque 7 a presión y caudal constantes al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. La bomba dosificadora 12 mide el catalizador almacenado en el tanque 11 y suministra el catalizador medido al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. La bomba dosificadora 22 mide el segundo monómero almacenado en el tanque 21 y suministra de manera continua el segundo monómero medido al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. La bomba dosificadora 28 suministra de manera continua el fluido de compresión almacenado en el tanque 27 a presión y caudal constantes al cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. Cabe destacar que, en la presente realización, "suministrar de manera continua" es un concepto en contraste con un método para suministrar por lotes, y medios que suministran un material respectivo de manera que un polímero polimerizado mediante polimerización por apertura de anillo se obtiene de manera continua. En concreto, cada material puede suministrarse de manera



intermitente, siempre que un polímero polimerizado por polimerización por apertura de anillo puede obtenerse de manera continua. En el caso en el que el iniciador y los aditivos son sólidos, la unidad de suministro 100a no puede contener el tanque 5 y la bomba dosificadora 6. De manera similar, en el caso en que el iniciador y los aditivos son líquidos, la unidad de suministro 100a no puede contener el tanque 3 y alimentador dosificador 4.

5 En la presente realización, el cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b es un dispositivo tubular que tiene una entrada de primer monómero para introducir un primer monómero polimerizable por apertura de anillo, que se dispone en un extremo del dispositivo, y que tiene una salida de polímero que descarga un polímero obtenido a través de polimerización del segundo monómero y un producto intermedio obtenido a través de polimerización del primer monómero, que se dispone en el otro extremo del dispositivo. Además, en el otro extremo del cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b, se proporciona además una entrada de fluido de compresión para introducir un fluido de compresión, una entrada de catalizador para introducir un catalizador se proporciona entre un extremo y el otro extremo del cuerpo principal, y una entrada de segundo monómero para introducir un segundo monómero se proporciona entre la entrada de catalizador y el otro extremo. Además, el cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b tiene una sección de contacto 9 en el otro extremo del mismo, una sección de reacción 13, y una sección de reacción 33 en el otro extremo del mismo. Las partes o dispositivos equipados con el cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b se conectan cada uno mediante un tubo resistente a la presión 30 para transportar las materias primas, el fluido de compresión o el producto polimérico, como se ilustra en la FIG. 3. Por otra parte, cada parte o dispositivo del cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b contiene un miembro tubular para hacer pasar a través las materias primas.

La sección de contacto 9 del cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b es un dispositivo que contiene un dispositivo resistente a la presión o un tubo configurado para poner en contacto de manera continua las materias primas (por ejemplo, el monómero polimerizable por apertura de anillo, el iniciador y los aditivos) suministradas de manera continua desde los tanques (1, 3 y 5) con el fluido de compresión suministrado de manera continua desde el tanque 7. En la sección de contacto 9, las materias primas se funden o disuelven poniendo en contacto las materias primas con un fluido de compresión. En la presente realización, el término "fundido" se refiere a que las materias primas o un polímero generado se plastifican o licuan con hinchamiento como resultado del contacto entre las materias primas o el polímero generado y el fluido de compresión. Por otra parte, el término "disolver" significa que las materias primas se disuelven en el fluido de compresión. Cuando se disuelve el monómero polimerizable por apertura de anillo, se forma una fase fluida. Cuando se funde el monómero polimerizable por apertura de anillo, se forma una fase fundida. Sin embargo, es preferente que se forme una fase fundida o una fase fluida con una fase para llevar a cabo uniformemente una reacción.

En la primera etapa de polimerización, se prefiere que el primer monómero se funda suministrando de manera continua y poniendo en contacto entre sí el primer monómero y el fluido de compresión. Cuando se realiza la polimerización por apertura de anillo en el primer monómero fundido, se deja avanzar una reacción con una alta relación de las materias primas, conduciendo a la mejora de la eficiencia de reacción. De acuerdo con la presente realización, las materias primas, tales como un monómero polimerizable por apertura de anillo y un fluido de compresión pueden ponerse en contacto continuamente entre sí a una tasa de concentración constante en la sección de contacto 9 suministrando continuamente la materia prima y el fluido de compresión. Como resultado de ello, las materias primas se funden o disuelven eficazmente.

La sección de contacto 9 puede dotarse de un dispositivo de agitación con forma de tanque o un dispositivo de agitación tubular, pero es preferentemente un dispositivo tubular a partir de un extremo del cual se suministran las materias primas y a partir del otro extremo del cual se extrae la mezcla, tal como una fase fundida y una fase fluida. Ejemplos de tales dispositivos preferentemente usados incluyen un dispositivo de agitación de un solo husillo, un dispositivo de agitación de doble husillo en el que los husillos están conectados entre sí, una mezcladora biaxial que contiene una pluralidad de elementos de agitación que están conectados o superpuestos entre sí, una amasadora que contiene elementos de agitación en espiral que están conectados entre sí o una mezcladora de varilla. Entre ellos, el dispositivo de agitación multiaxial o biaxial, cuyos elementos de agitación están conectados entre sí, es más preferible puesto que se genera una menor cantidad de las deposiciones del producto de reacción sobre el recipiente o el dispositivo de agitación y tiene propiedades de autolimpieza. En el caso en el que la sección de contacto 9 no se dota de un dispositivo de agitación, la sección de contacto 9 se compone parcialmente de un tubo 30 resistente a la presión. Cabe destacar que, en el caso en el que la sección de contacto 9 esté compuesta parcialmente por el tubo 30, el monómero polimerizable por apertura de anillo suministrado a la sección de contacto 9 se convierte preferentemente en un líquido antes de mezclar todos los materiales en la sección de contacto 9.

La sección de contacto 9 va provista de una entrada 9a para introducir un fluido de compresión suministrado desde el tanque 7 mediante la bomba dosificadora 8, una entrada 9b para introducir el monómero polimerizable por apertura de anillo suministrado desde el tanque 1 mediante el alimentador dosificador 2, una entrada 9c para introducir el polvo suministrado desde el tanque 3 mediante el alimentador dosificador 4 y una entrada 9d para introducir el líquido suministrado desde el tanque 5 mediante la bomba dosificadora 6. En la presente realización, cada entrada (9a, 9b, 9c, 9d) está compuesta de un conector. El conector no está limitado particularmente y se selecciona entre reductores, acopladores, Y, T, y salidas convencionales. La sección de contacto 9, además,

contiene un calentador 9e para calentar cada una de las materias primas suministradas y el fluido de compresión.

Una bomba de transferencia de líquido 10 se proporciona entre la sección de contacto 9 y la sección de reacción 13 del cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b. La bomba de transferencia de líquido 10 transfiere las materias primas fundidas o disueltas en la sección de contacto 9 a la sección de reacción 13.

La sección de reacción 13 del cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b se compone de un dispositivo o tubo resistente a la presión para mezclar las materias primas fundidas o disueltas enviadas por la bomba de transferencia de líquido 10, con el catalizador suministrado por la bomba dosificadora 12, para llevar a cabo de manera continua, de este modo, la polimerización por apertura de anillo del monómero polimerizable por apertura de anillo. El monómero polimerizable por apertura de anillo se polimeriza por apertura de anillo en la sección de reacción 13, mediante lo cual puede producirse de manera continua un polímero como un producto intermedio.

La sección de reacción 13 puede componerse de un dispositivo de mezclado con forma de tanque o un dispositivo de mezclado tubular, pero es preferentemente un dispositivo tubular ya que proporciona menos espacio muerto. En el caso en el que la sección de reacción 13 se dota de un dispositivo de mezclado, puede impedirse que las partículas de polímero sedimenten debido a una diferencia en la densidad entre las materias primas y el producto polimérico. Por lo tanto, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo de manera más uniforme y cuantitativamente. Un dispositivo de este tipo es preferentemente un dispositivo dual- o multi-axial que tiene husillos conectados entre sí, elementos de agitación de 2 fugas (elipse), elementos de agitación de 3 fugas (triángulo) o alerones de agitación con forma multi-hoja (forma de trébol) o circulares, en vista de su autolimpieza. En el caso en el que las materias primas incluyendo el catalizador se hayan mezclado suficientemente con anterioridad, también puede utilizarse como dispositivo de agitación una mezcladora estática, que divide el flujo y los compuestos (recombina el flujo en múltiples etapas). Ejemplos de la mezcladora estática incluyen: mezcladoras discontinuas de multiflujo desveladas en la publicación de solicitud de patente examinada japonesa (JP-B) n.º 47-15526, 47-15527, 47-15528, y 47-15533; una mezcladora tipo Kenics (estática) desvelada en el documento JP-A n.º 47-33166; y mezcladoras estáticas similares a las enumeradas sin una parte móvil. En el caso en el que la sección de reacción 13 no esté equipada con un dispositivo de mezclado, la sección de reacción 13 está compuesta por una parte de un tubo 30 resistente a la presión. En este caso, la forma de la tubería 30 no está particularmente limitada, pero tiene preferentemente forma de espiral en vista de la reducción del tamaño del dispositivo.

La sección de reacción 13 está dotada de una entrada 13a para introducir las materias primas disueltas o fundidas en la sección de contacto 9 y una entrada 13b, como un ejemplo de una entrada de catalizador, para introducir el catalizador suministrado desde el tanque 11 mediante la bomba dosificadora 12. En la presente realización, cada entrada (13a, 13b) está compuesta por un conector. El conector no está limitado particularmente y se selecciona entre los conocidos en la técnica, tales como reductores, acopladores, Y, T, y salidas. Cabe destacar que, la sección de reacción 13 puede dotarse de una salida de gas para liberar materiales evaporados. Además, la sección de reacción 13 contiene un calentador 13c para calentar las materias primas transportadas.

El cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b se dota de una sección de contacto 29. La sección de contacto 29 se compone de un tubo o dispositivo resistente a la presión para poner en contacto de manera continua el segundo monómero suministrado desde el tanque 21 con el fluido de compresión suministrado desde el tanque 27, y disolver o fundir el segundo monómero en el mismo. Con esta configuración, el segundo monómero puede suministrarse a la sección de reacción 33 en estado fundido o disuelto. La sección de contacto 29 se dota de una entrada 29a para introducir el fluido de compresión suministrado desde el tanque 27 por la bomba dosificadora 28 y una entrada 29b para introducir el segundo monómero suministrado desde el tanque 21 por la bomba dosificadora 22. En la presente realización, cada entrada (29a, 29b) se compone de un conector. El conector no está particularmente limitado, y se selecciona entre reductores, acopladores, Y, T, y salidas convencionales. Cabe destacar que, puesto que la configuración de la sección de contacto 29 en la presente realización es similar a la de la sección de contacto 9, se omiten explicaciones detalladas de la misma.

La sección de reacción 33 se compone de un tubo o dispositivo resistente a la presión para poner en contacto el polímero fundido o disuelto como un producto intermedio obtenido en la sección de reacción 13 con el segundo monómero fundido o disuelto en la sección de contacto 29, y polimerizar de manera continua el producto intermedio y el segundo monómero. La sección de contacto 33 se dota de una entrada 33a para introducir el polímero como un producto intermedio y una entrada 33b para introducir el segundo monómero fundido o disuelto. En la presente realización, cada entrada (33a, 33b) se compone de un conector. El conector no está particularmente limitado, y se selecciona entre reductores, acoplamientos, Y, T, y salidas convencionales. Cabe destacar que, puesto que la configuración de la sección de reacción 33 en la presente realización es similar a la de la sección de reacción 13, se omiten explicaciones detalladas de la misma.

Una válvula de ajuste de presión 34 se proporciona en el borde de la sección de reacción 33. La válvula de ajuste de presión 34 envía el producto polimérico P polimerizado en la sección de reacción 33 fuera de la sección de reacción 33 utilizando una diferencia entre presión interna y presión externa de la sección de reacción 33.

FIG. 3 ilustra una configuración a modo de ejemplo en la que se proporcionan una sección de reacción 13 y una sección de reacción 33. Sin embargo, pueden proporcionarse dos o más secciones de reacción 13 y dos o más secciones de reacción 33. En el caso en el que se proporcionan dos o más secciones de reacción 13, las condiciones de reacción (polimerización) por sección de reacción, es decir, las condiciones, tales como la temperatura, la concentración del catalizador, la presión, el tiempo de retención promedio y la velocidad de agitación, pueden ser las mismas que en el caso de que solo se use una sección de reacción, pero se optimizan preferentemente por sección de reacción correspondiéndose con el progreso de la polimerización. Cabe destacar que, no es muy buena idea que haya conectada una cantidad excesivamente grande de secciones de reacción para proporcionar muchas etapas, puesto que puede ampliar el tiempo de reacción o el dispositivo puede volverse complicado. El número de etapas es preferiblemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3.

En el caso en que se realice la polimerización con un pequeño número de secciones de reacción, un grado de polimerización de un polímero obtenido o una cantidad de restos monoméricos en el polímero son generalmente inestables y tienden a variar y, por lo tanto, no resulta adecuado en producciones industriales. Se cree que la inestabilidad del mismo se debe a que las materias primas, que tienen una viscosidad en fundido de unos pocos poises a varias decenas de poises, y el polímero polimerizado, que tiene una viscosidad en fundido de aproximadamente 1.000 poises, están presentes juntos en el mismo recipiente. En la presente realización, en comparación con la anterior, puede reducirse la diferencia de viscosidad en la sección de reacción (también denominada sistema de polimerización), a medida que las materias primas y el producto polimérico se funden. Por lo tanto, puede producirse un polímero de forma estable incluso cuando el número de etapas es reducido en comparación con las de un dispositivo de reacción de polimerización convencional.

#### «Método de polimerización»

A continuación, se explicará un método de polimerización de un monómero polimerizable por apertura de anillo usando el dispositivo de reacción de polimerización 100. El método de producción de la presente realización incluye una primera etapa de polimerización de suministrar de manera continua y poner en contacto entre sí al menos un primer monómero que es un éster cíclico o un carbonato cíclico, y un fluido de compresión, que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, nitrógeno, metano, etano, propano, 2,3-dimetilbutano, y etileno, para permitir, de este modo, que el primer monómero lleve a cabo la polimerización por apertura de anillo para generar de manera continua un producto intermedio. El método de producción de la presente realización incluye una segunda etapa de polimerización de poner en contacto entre sí el producto intermedio y un segundo monómero, que es de clase idéntica a la del primer monómero, para permitir, de este modo, que el producto intermedio y el segundo monómero lleven a cabo la polimerización.

#### [Primera etapa de polimerización]

En primer lugar se describirá la primera etapa de polimerización en el método para producir un polímero de la presente realización. Cada uno de los alimentadores dosificadores (2, 4), la bomba dosificadora 6 y la bomba dosificadora 8 para suministrar continuamente un monómero polimerizable por apertura de anillo como primer monómero, iniciador, aditivos y un fluido de compresión en los tanques (1, 3, 5, 7). Como resultado de ello, las materias primas y el fluido de compresión se introducen continuamente en el tubo de la sección de contacto 9 desde las respectivas entradas (9a, 9b, 9c, 9d). Cabe señalar que la precisión del peso de las materias primas sólidas (en polvo o en gránulos) puede ser baja en comparación con la de las materias primas líquidas. En este caso, las materias primas sólidas pueden fundirse en un líquido para almacenarse en el tanque 5 y, a continuación, introducirse en el tubo de la sección de contacto 9 mediante la bomba dosificadora 6. El orden de funcionamiento de los alimentadores dosificadores (2, 4) y la bomba dosificadora 6 y la bomba dosificadora 8 no queda limitado particularmente, pero es preferible que se haga funcionar en primer lugar la bomba dosificadora 8, puesto que existe la posibilidad de que las materias primas se solidifiquen si las materias primas iniciales se envían a la sección de reacción 13 sin ponerse en contacto con el fluido de compresión.

La velocidad de alimentación de cada una de las materias primas mediante el respectivo alimentador dosificador (2, 4) o la bomba dosificadora 6 se ajusta basándose en la relación de masa predeterminada del monómero polimerizable por apertura de anillo, el iniciador y los aditivos de modo que la relación de masa se mantiene constante. Una masa total de cada una de las materias primas suministrada por unidad de tiempo por el alimentador dosificador (2, 4) o la bomba dosificadora 6 (la velocidad de alimentación de las materias primas (g/min)) se ajusta basándose en las propiedades físicas deseables de un polímero o en un tiempo de reacción. De manera similar, una masa del fluido de compresión suministrado por unidad de tiempo por la bomba dosificadora 8 (la velocidad de alimentación del fluido de compresión (g/min)) se ajusta basándose en las propiedades físicas deseables de un polímero o en un tiempo de reacción. Una relación (la velocidad de alimentación de las materias primas (g/min)/la velocidad de alimentación del fluido de compresión (g/min)) de la velocidad de alimentación de la materia prima con respecto a la velocidad de alimentación del fluido de compresión, denominada relación de alimentación, es preferentemente de 1 o más, más preferentemente de 3 y incluso más preferentemente 5 más pero, y aún más preferentemente 10 o más. El límite superior de la relación de alimentación es preferentemente 1.000 o inferior, más preferentemente 100 o inferior, e incluso más preferentemente 50 o inferior.

Al establecer la relación de alimentación a 1 o superior, una reacción progresa, con la alta concentración de las materias primas y un producto polimérico (es decir, alto contenido de sólidos), cuando las materias primas y el fluido de compresión se envían a la sección de reacción 13. El contenido de sólidos en el sistema de polimerización en este caso es ampliamente distinto al contenido de sólidos en un sistema de polimerización en el que la polimerización se lleva a cabo disolviendo una pequeña cantidad de un monómero polimerizable por apertura de anillo en una cantidad significativamente grande de un fluido de compresión de acuerdo con un método de producción convencional. El método de producción de la presente realización se caracteriza por que una reacción de polimerización progresa eficazmente y de manera estable en un sistema de polimerización que tiene un alto contenido de sólidos. Cabe destacar que, en la presente realización, la relación de alimentación puede establecerse inferior a 1. En este caso, no hay problema alguno en cuanto a la calidad del producto polimérico, pero la rentabilidad no es satisfactoria. Cuando la relación de alimentación es superior a 1.000, existe la posibilidad de que el fluido de compresión no pueda disolver suficientemente el monómero polimerizable por apertura de anillo en el mismo y la reacción prevista no progrese uniformemente.

Puesto que las materias primas y el fluido de compresión se introducen cada uno de manera continua en el tubo de la sección de contacto 9, continuamente entran en contacto entre sí. Como resultado de ello, cada una de las materias primas, tal como el monómero polimerizable por apertura de anillo, el iniciador y los aditivos, se disuelven o funden en la sección de contacto 9. En caso de que la sección de contacto 9 contenga un dispositivo de agitación, pueden agitarse las materias primas y el fluido de compresión. Para evitar que el fluido de compresión suministrado se convierta en gas, la temperatura y la presión internas del tubo de la sección de reacción 13 se controlan a una temperatura y una presión iguales o superiores a al menos el punto triple del fluido de compresión. El control de la temperatura y la presión en este caso se realiza ajustando la salida del calentador 9e de la sección de contacto 9, o ajustando la cantidad suministrada del fluido de compresión. En la presente realización, la temperatura para fundir el monómero polimerizable por apertura de anillo puede ser una temperatura igual o inferior al punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo a presión atmosférica. Se supone que la presión interna de la sección de contacto 9 se vuelve alta bajo la influencia del fluido de compresión de modo que el punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo reduce el punto de fusión del mismo bajo la presión atmosférica. En consecuencia, el monómero polimerizable por apertura de anillo se funde en la sección de contacto 9, incluso cuando una cantidad del fluido de compresión es pequeña con respecto al monómero polimerizable por apertura de anillo.

Para fundir o disolver cada materia prima eficazmente, puede ajustarse el tiempo para aplicar calor a o agitar las materias primas y el fluido de compresión en la sección de contacto 9. En este caso, el calentamiento o la agitación pueden llevarse a cabo después de poner en contacto entre sí las materias primas y el fluido de compresión, o el calentamiento o la agitación pueden llevarse a cabo mientras se ponen en contacto entre sí las materias primas y el fluido de compresión. Para asegurar la fusión de los materiales, por ejemplo, el monómero polimerizable por apertura de anillo y el fluido de compresión puede ponerse en contacto entre sí después de calentar el monómero polimerizable por apertura de anillo a una temperatura igual o superior al punto de fusión del mismo. En el caso en el que la sección de contacto 9 se dote de un dispositivo de mezcla biaxial, por ejemplo, esto puede realizarse estableciendo adecuadamente una alineación de husillos, una disposición de entradas (9a, 9b, 9c y 9d) y una temperatura del calentador 9e de la sección de contacto 9.

En la presente realización, los aditivos se suministran a la sección de contacto 9 separadamente del monómero polimerizable por apertura de anillo, pero los aditivos se pueden suministrar junto con el monómero polimerizable por apertura de anillo. Como alternativa, los aditivos se pueden suministrar después de la finalización de una reacción de polimerización. En este caso, después de sacar el producto polimérico obtenido de la sección de reacción 13, el aditivo puede añadirse al producto polimérico mientras se amasa la mezcla de los aditivos y el producto polimérico.

Cada una de las materias primas disueltas o fundidas en la sección de contacto 9 se envían mediante la bomba de transferencia de líquidos 10 y se suministran a la sección de reacción 13 a través la entrada 13a. Mientras tanto se mide el catalizador en el tanque 11, una cantidad predeterminada del cual se suministra mediante la bomba dosificadora 12 a la sección de reacción 13 a través de la entrada 13b. El catalizador puede funcionar incluso a temperatura ambiente y, por lo tanto, en la presente realización, el catalizador se añade después de fundir las materias primas en el fluido de compresión. En la técnica convencional no se han analizado los tiempos para añadir el catalizador de metal asociados a la polimerización por apertura de anillo del monómero polimerizable por apertura de anillo usando el fluido de compresión. En la presente realización, en el transcurso de la polimerización por apertura de anillo, se añade el catalizador al sistema de polimerización en la sección de reacción 13 debido a la alta actividad del catalizador orgánico, en donde el sistema de polimerización contiene una mezcla de materias primas tales como el monómero polimerizable por apertura de anillo y el iniciador, suficientemente disueltos o fundidos en el fluido de compresión. Cuando se añade el catalizador en el estado en el que la mezcla no está suficientemente disuelta o fundida, el progreso de la reacción puede resultar desigual.

Las materias primas, enviada cada una por la bomba de transferencia de líquidos 10, y el catalizador suministrado por la bomba dosificadora 12 se agitan suficientemente mediante una mezcladora de la sección de reacción 13, o se calientan mediante un calentador 13c a la temperatura predeterminada cuando se transportan. Como resultado de ello, la reacción de polimerización por apertura de anillo del monómero polimerizable por apertura de anillo se lleva a

cabo en la sección de reacción 13 en presencia del catalizador, mediante lo cual puede producirse de manera continua un polímero como producto intermedio.

5 El límite inferior de la temperatura durante la polimerización por apertura de anillo del monómero polimerizable por apertura de anillo (temperatura de reacción de polimerización) no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 40 °C, más preferentemente de 50 °C e incluso más preferentemente de 60 °C. Cuando la temperatura de reacción de polimerización es inferior a 40 °C, el monómero polimerizable por apertura de anillo puede tardar bastante tiempo en fundirse en el fluido de compresión, dependiendo del tipo de monómero polimerizable por apertura de anillo, o la fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo puede ser insuficiente o la actividad del catalizador puede ser baja. Como resultado de ello, la velocidad de reacción puede reducirse durante la polimerización y, por lo tanto, no puede ser capaz de llevar a cabo cuantitativamente la reacción de polimerización.

15 El límite superior de la temperatura de reacción de polimerización no está particularmente limitado, pero preferentemente es o bien 150 °C o bien una temperatura que es superior en 50 °C al punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo, la que sea mayor. El límite superior de la temperatura de reacción de polimerización es más preferentemente de 100 °C, o una temperatura que es superior en 30 °C al punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo, la que sea mayor. El límite superior de la temperatura de reacción de polimerización es aún más preferentemente de 90 °C, o el punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo, la que sea mayor. El límite superior de la temperatura de reacción de polimerización es incluso más preferentemente de 80 °C, o una temperatura que sea inferior en 20 °C al punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo, la que sea mayor. Cuando la temperatura de reacción de polimerización es superior a la temperatura anteriormente mencionada, que es superior al punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo en 30 °C, tiende a equilibrarse una reacción de despolimerización, que es una reacción inversa a la polimerización por apertura de anillo y, por lo tanto, resulta difícil que la reacción de polimerización se lleve a cabo cuantitativamente. En el caso en el que se usa un monómero polimerizable por apertura de anillo que tiene un punto de fusión bajo, tal como un monómero polimerizable por apertura de anillo que es líquido a temperatura ambiente, la temperatura de reacción de polimerización puede ser una temperatura superior en 50 °C o más al punto de fusión para potenciar la actividad del catalizador. En este caso, sin embargo, la temperatura de reacción de polimerización es preferentemente de 150 °C o inferior. Cabe destacar que, la temperatura de reacción de polimerización se controla mediante un calentador 13c equipado con la sección de reacción 13 o calentando externamente la sección de reacción 13. Cuando se mide la temperatura de reacción de polimerización, puede usarse para la medición un polímero obtenido por la reacción de polimerización.

35 En un método de producción convencional de un polímero usando dióxido de carbono supercrítico, la polimerización de un monómero polimerizable por apertura de anillo se lleva a cabo usando una gran cantidad de dióxido de carbono supercrítico ya que el dióxido de carbono supercrítico tiene una baja capacidad de disolución de un polímero. De acuerdo con el método de polimerización de la presente realización, la polimerización por apertura de anillo de un monómero polimerizable por apertura de anillo se lleva a cabo a una elevada concentración, que no se ha realizado en una técnica convencional, en el trascurso de la producción de un polímero usando un fluido de compresión. En la presente realización, la presión interna de la sección de reacción 13 aumenta bajo la influencia del fluido de compresión y, de este modo, disminuye la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de un producto polimérico. Como resultado de todo ello, el producto polimérico producido tiene una baja viscosidad y, por lo tanto, una reacción de apertura de anillo progresa uniformemente en el estado en el que la concentración del polímero es alta.

45 En la presente realización, el tiempo de reacción de polimerización (el tiempo de retención promedio en la sección de reacción 13) se fija de forma adecuada dependiendo del peso molecular objetivo del producto polimérico que va a producirse. Generalmente, el tiempo de reacción de polimerización está preferentemente dentro de 1 hora, más preferentemente dentro de 45 minutos, e incluso más preferentemente dentro de 30 minutos. El método de producción de la presente realización puede reducir el tiempo de reacción de polimerización hasta 20 minutos o menos. Este tiempo de reacción de polimerización es corto, lo que no se ha conseguido anteriormente en la polimerización de un monómero polimerizable por apertura de anillo en un fluido de compresión.

55 La presión para la polimerización, es decir, la presión del fluido de compresión, puede ser la presión a la que el fluido de compresión suministrado por el tanque 7 se vuelve gas líquido ((2) en el diagrama de fases de la FIG. 2), o gas de alta presión ((3) en el diagrama de fases de la FIG. 2) pero es preferentemente la presión a la que el fluido de compresión se convierte en un fluido supercrítico ((1) en el diagrama de fases de la FIG. 2). Al hacer pasar el fluido de compresión al estado de un fluido supercrítico, la fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo se acelera para llevar a cabo uniforme y cuantitativamente una reacción de polimerización. En el caso en el que se usa dióxido de carbono como fluido de compresión, la presión es de 3,7 MPa o superior, preferentemente, de 5 MPa o superior, más preferentemente de 7,4 MPa o superior, que es la presión crítica o superior, a tenor de la eficacia de la tasa de reacción y de polimerización. En el caso en el que se usa dióxido de carbono como fluido de compresión, además, la temperatura del mismo es preferentemente de 25 °C o superior por las mismas razones que anteriormente.

65 El contenido de humedad en la sección de reacción 13 es preferentemente del 4 % en moles o inferior, más

preferentemente del 1 % en moles o menos, e incluso más preferentemente del 0,5 % en moles menos, con respecto al 100 % en moles del monómero polimerizable por apertura de anillo. Cuando el contenido de humedad es superior al 4 % en moles, puede resultar complicado controlar el peso molecular de un producto resultante puesto que la humedad por sí misma actúa como un iniciador. Para controlar el contenido de humedad en el sistema de reacción de polimerización, puede proporcionarse opcionalmente, como un pretratamiento, una operación para la eliminación de la humedad contenida en el monómero polimerizable por apertura de anillo y otras materias primas.

[Segunda etapa de polimerización]

10 A continuación se describirá la segunda etapa de polimerización en el método para producir un polímero de la presente realización. En primer lugar, el alimentador dosificador 22 y la bomba dosificadora 28 se hacen funcionar para suministrar de manera continua el segundo monómero y el fluido de compresión en los tanques (21, 27) e introducir a través de cada entrada (29a, 29b) en el tubo de la sección de contacto 29. Puesto que el segundo monómero y el fluido de compresión se introducen de manera continua en el tubo de la sección de contacto 29, el segundo monómero y el fluido de compresión se ponen en contacto entre sí de manera continua. Como resultado, el segundo monómero se funde o disuelve en la sección de contacto 29. Cabe destacar que, el procedimiento y las condiciones para introducir el segundo monómero y el fluido de compresión en la segunda etapa de polimerización son similares a aquellos para introducir el monómero polimerizable por apertura de anillo y el fluido de compresión en la primera etapa de polimerización, se omiten explicaciones detalladas de los mismos. Cabe destacar que, cuando se polimerizan monómeros en tres o más fases divididas, se proporcionan dispositivos que tienen una configuración similar a la del dispositivo usado en la segunda etapa de polimerización, y pueden realizarse una tercera (cuarta, quinta, ...) etapa de polimerización para polimerizar un tercer (cuarto, quinto, ...) monómero.

25 En la presente realización, la relación entre la cantidad del monómero polimerizable por apertura de anillo suministrado por unidad de tiempo por el alimentador dosificador 2 en la primera etapa de polimerización (cantidad de alimentación) y la cantidad del segundo monómero suministrado por unidad de tiempo por el alimentador dosificador 22 en la segunda etapa de polimerización (cantidad de alimentación) no está particularmente limitada. Por ejemplo, cuando el primer monómero y el segundo monómero son de clase diferente entre sí, las cantidades del primer y segundo monómeros suministrados por los alimentadores correspondientes puede determinarse dependiendo del peso molecular pretendido de cada bloque de un copolímero de bloques obtenido.

35 El polímero fundido o disuelto como un producto intermedio formado en la sección de reacción 13 se suministra de manera continua a través de la entrada 33a en la sección de reacción 33. Es decir, el segundo monómero fundido o disuelto en la sección de contacto 29 se suministra de manera continua a través de la entrada 33b en la sección de reacción 33. Como resultado, el polímero como un producto intermedio y el segundo monómero se ponen en contacto entre sí de manera continua en la sección de reacción 33. El polímero como un producto intermedio y el segundo monómero se agitan meticulosamente por el dispositivo de agitación de la sección de reacción 33, y se calientan hasta una temperatura predeterminada por un calentador 33c. Como resultado, el polímero como un producto intermedio y el segundo monómero se polimerizan en la sección de reacción 33 en presencia del catalizador contenido en el polímero como un producto intermedio, para obtener de este modo un polímero como producto final.

45 El límite inferior de la temperatura para la polimerización en la sección de reacción 33 (temperatura de reacción de polimerización) no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 40 °C. Cuando la temperatura de reacción de polimerización es inferior a 40 °C, tarda un largo tiempo en fundir el monómero polimerizable por apertura de anillo en el fluido de compresión, dependiendo del tipo de monómero polimerizable por apertura de anillo, o la fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo puede ser insuficiente, o la actividad del catalizador puede ser baja. Como resultado, la velocidad de reacción puede reducirse durante la polimerización, y, de este modo, puede no ser capaz de avanzar a la reacción de polimerización de manera cuantitativa. El límite superior de la temperatura de reacción de polimerización no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 100 °C. Cuando la temperatura de reacción de polimerización es superior a 100 °C, una reacción de despolimerización, que es una reacción de polimerización por apertura de anillo inversa, tiende a provocarse de manera equilibrada, y por lo tanto puede ser difícil que la reacción de polimerización avance de manera cuantitativa.

55 En la presente realización, el tiempo de reacción de polimerización en la sección de reacción 33 (el tiempo de retención promedio en la sección de reacción 33) se establece de manera apropiada dependiendo de un peso molecular objetivo de un producto polimérico que va a producirse. Generalmente, el tiempo de reacción de polimerización está preferentemente dentro de 1 hora, más preferentemente dentro de 45 minutos, e incluso más preferentemente dentro de 30 minutos.

60 La presión en la sección de reacción 33 (presión de polimerización), es decir, la presión del fluido de compresión, puede ser la presión a la que el fluido de compresión suministrado por los tanques (7, 27) se convierte en un gas líquido ((2) en el diagrama de fases de la FIG. 2), o gas de alta presión ((3) en el diagrama de fases de la FIG. 2), pero es preferentemente la presión a la que el fluido de compresión se convierte en un fluido supercrítico ((1) en el diagrama de fases de la FIG. 2).

El producto polimérico P finalizado en la reacción de polimerización por apertura de anillo en la sección de reacción 33 se descarga fuera de la sección de reacción 33 desde la válvula de ajuste de presión 34. La velocidad de descarga del producto polimérico P desde la válvula de ajuste de presión 34 es preferentemente constante para mantener constante la presión interna del sistema de polimerización cargado con el fluido de compresión y para conseguir un producto polimérico uniforme. Con este fin, se controlan el sistema de envío de líquido dentro de las secciones de reacción (13,33), el sistema de envío de líquido dentro de las secciones de contacto (9, 29), las velocidades de alimentación de los alimentadores dosificadores (2, 4, 22) y bombas dosificadoras (6, 8, 28) para mantener constante la contrapresión de la válvula de ajuste de presión 34. El sistema de control puede ser un sistema de control de ENCENDIDO-APAGADO, es decir, un sistema de alimentación intermitente, pero en la mayoría de los casos es preferentemente un sistema de control continuo o gradual en el que la velocidad racional de la bomba o similar aumenta o disminuye gradualmente. Cualquiera de estos controles se realiza para proporcionar de forma estable un producto polimérico uniforme.

En el método de producción de la presente realización, seleccionando de manera apropiada el primer monómero y el segundo monómero, es posible sintetizar un copolímero de bloques pretendido. A continuación en el presente documento se describirá un método de síntesis de un copolímero de bloques estéreo, que es un ejemplo de un copolímero de bloques.

El monómero polimerizable por apertura de anillo (por ejemplo, L-lactida) como primer monómero se polimeriza en la sección de reacción 13, para producir de manera continua, de este modo, un polímero del primer monómero (poli-ácido L-láctico) como un producto intermedio. Posteriormente, el polímero del primer monómero (poli-ácido L-láctico), que se ha polimerizado en la sección de reacción 13, y el segundo monómero (D-lactida) se polimerizan adicionalmente en la sección de reacción 33, mediante lo cual se produce de manera continua un copolímero de bloques estéreo (copolímero de bloques estéreo de poli(ácido láctico)). Este método permite que la reacción avance a una temperatura igual a o inferior al punto de fusión del monómero polimerizable por apertura de anillo con menos restos de monómero polimerizable por apertura de anillo. Por tanto, este método es bastante efectivo, puesto que provoca muy difícilmente la racemización y produce un polímero a través de una reacción continua.

Si es necesario, se retira el catalizador que permanece en un producto polimérico obtenido mediante la presente realización. El método de retirada no está particularmente limitado, pero ejemplos del mismo incluyen: destilación al vacío en caso de un compuesto que tiene un punto de ebullición; un método para extraer y retirar el catalizador usando como solvente un compuesto que disuelve el catalizador; y un método para absorber el catalizador con una columna para retirar el catalizador. En el método para retirar el catalizador, el sistema puede ser uno discontinuo en el que el producto polimérico se extrae de la sección de reacción y, a continuación, el catalizador se retira de la misma, o un sistema de procesamiento continuo en el que el catalizador se retira de la sección de reacción 33 sin extraer el producto polimérico de la sección de reacción 33. En el caso de la destilación al vacío, la condición de vacío se fija basándose en un punto de ebullición del catalizador. Por ejemplo, la temperatura en el vacío es de 100 °C a 120 °C y el catalizador puede retirarse a una temperatura inferior a la temperatura a la que el producto polimérico se despolimeriza. Si se usa un disolvente en el proceso de extracción, puede resultar necesario incluir una etapa de retirada del disolvente después de extraer el catalizador. Por lo tanto, es preferente que se use un fluido de compresión como disolvente para la extracción. Para el proceso de tal extracción, pueden modificarse técnicas convencionales usadas para extraer perfumes.

De acuerdo con el método de producción de la presente realización, tal como se describe anteriormente, es posible llevar a cabo una reacción de polimerización a baja temperatura cuando se usa un fluido de compresión. En consecuencia, puede impedirse significativamente una reacción de despolimerización en comparación con un método de polimerización convencional. En la presente realización tal como se describe, la tasa de polimerización del primer monómero y el segundo monómero es del 96 % en moles o superior, preferentemente del 98 % en moles o superior. Cuando la tasa de polimerización es inferior al 96 % en moles, el producto polimérico no tiene características térmicas satisfactorias para funcionar como un producto polimérico y, por lo tanto, puede ser necesario proporcionar por separado una operación para retirar un monómero polimerizable por apertura de anillo. Cabe destacar que, en la presente realización, la tasa de polimerización es la relación de los monómeros primero y segundo contribuidos para la generación de un polímero, con respecto a la cantidad total de los monómeros primero y segundo que son las materias primas. La cantidad de los monómeros contribuidos para la generación de un polímero puede obtenerse restando la cantidad del primer monómero polimerizable por apertura de anillo y el segundo monómero que no han reaccionado (la cantidad de restos de monómero polimerizable por apertura de anillo) de la cantidad del polímero generado.

«Producto polimérico»

El producto polimérico de la presente realización se obtiene mediante el método mencionado anteriormente para producir un polímero de la presente invención, y el producto polimérico de la presente realización está sustancialmente libre de un disolvente orgánico, contiene restos de monómero polimerizable por apertura de anillo en una cantidad del 2 % en moles o inferior y tiene un peso molecular numérico medio de 12.000 o superior.

El peso molecular numérico medio del producto polimérico obtenido en la presente realización puede ajustarse

ajustando la cantidad del iniciador. El peso molecular numérico medio del mismo no está particularmente limitado, pero es, en general, de 12.000 a 200.000. Cuando el peso molecular numérico medio del mismo es superior a 200.000, la productividad es baja debido al aumento de la viscosidad, lo que no resulta ventajoso económicamente. Cuando el peso molecular numérico medio del mismo es inferior a 12.000, puede no ser preferible puesto que un producto polimérico puede tener una resistencia insuficiente para funcionar como polímero. El valor obtenido dividiendo el peso molecular promedio en peso, Mw, del producto polimérico obtenido mediante la presente realización por el peso molecular numérico medio, Mn, del mismo, se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,5, más preferentemente de 1,0 a 2,0. Cuando el valor del mismo es superior a 2,0, no es preferible puesto que la reacción de polimerización puede haber progresado de manera no uniforme para producir un producto polimérico y, por lo tanto, resulta complicado controlar las propiedades físicas del polímero.

El producto polimérico obtenido mediante la presente realización está sustancialmente libre de disolvente orgánico, porque se produce mediante un método sin usar el disolvente orgánico y tiene una cantidad extremadamente pequeña de los restos de monómero polimerizable por apertura de anillo, que es inferior al 4 % en moles (siendo la tasa de polimerización del monómero del 96 % en moles o superior), preferentemente inferior al 2 % en moles (siendo la tasa de polimerización del monómero del 98 % en moles o superior), y más preferentemente 1.000 ppm o inferior. Por lo tanto, el producto polimérico obtenido mediante el método de producción de la presente realización es excelente en cuanto a seguridad y estabilidad. En consecuencia, las partículas obtenidas en la presente realización se aplican ampliamente en usos tales como productos de uso diario, productos farmacéuticos, productos cosméticos, y tóneres electrofotográficos.

En la presente realización, la expresión "disolvente orgánico" significa un disolvente orgánico usado para la polimerización por apertura de anillo y disuelve un polímero obtenido mediante una reacción de apertura de anillo. Cuando el producto polimérico producido mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo es poli(ácido láctico) (forma L 100 % en moles), ejemplos del disolvente orgánico incluyen: disolventes que contienen halógeno, tales como cloroformo y cloruro de metileno; y tetrahidrofurano. La expresión "sustancialmente libre de un disolvente orgánico" significa una cantidad de un disolvente orgánico en un producto polimérico es un límite de detección o inferior cuando la cantidad del mismo se mide por el siguiente método de medición.

(Método de medición de disolvente orgánico residual)

A 1 parte en masa de un producto polimérico que es objeto de medición, se añaden 2 partes en masa de 2-propanol y la mezcla resultante se dispersa durante 30 minutos aplicando ondas ultrasónicas, seguido de un almacenamiento del resultante durante 1 día o más en un refrigerador (5 °C) para extraer, de este modo, el disolvente orgánico del producto polimérico. Un líquido sobrenadante obtenido de este modo se analiza mediante cromatografía de gases (GC-14A, SHIMADZU) para determinar las cantidades de disolvente orgánico y restos de monómero en el producto polimérico, para medir, de este modo, la concentración del disolvente orgánico. Las condiciones de medición para el análisis fueron las siguientes:

Dispositivo: SHIMADZU GC-14A  
 Columna: CBP20 M 50-0.25  
 Detector: FID  
 Cantidad de inyección: de 1 µl a 5 µl  
 Gas portador: He, 2,5 kg/cm<sup>2</sup>  
 Caudal de hidrógeno: 0,6 kg/cm<sup>2</sup>  
 Caudal de aire: 0,5 kg/cm<sup>2</sup>  
 Velocidad del gráfico: 5 mm/min  
 Sensibilidad: Intervalo 101 × Atten 20  
 Temperatura de columna: 40 °C  
 Temperatura de inyección: 150 °C

En la presente realización, en el caso en el que la polimerización se realiza usando un disolvente orgánico libre de un átomo de metal, se obtiene un producto polimérico sustancialmente libre de un átomo de metal. La expresión "sustancialmente libre de un átomo de metal" se refiere a que no contiene un átomo de metal derivado del catalizador de metal. Específicamente, puede decirse que un producto polimérico está sustancialmente libre de un átomo de metal, cuando el átomo de metal derivado del catalizador de metal en el producto polimérico se detecta mediante métodos de análisis convencionales, tales como espectrometría de emisión atómica ICP, espectrofotometría de absorción atómica, y colorimetría, y el resultado es igual a o inferior al límite de detección. Ejemplos del átomo de metal derivado del catalizador de metal incluyen estaño, aluminio, titanio, zirconio y antimonio.

«Uso de producto polimérico»

El producto polimérico obtenido mediante el método de producción de la presente realización es excelente en cuanto a seguridad y estabilidad debido a que se produce mediante el método que no usa disolvente orgánico y apenas hay restos de monómero en el mismo. En consecuencia, el producto polimérico obtenido mediante el método de



producción de la presente realización se aplica ampliamente para diversos usos, tales como revelador electrofotográfico, tinta de impresión, pinturas para edificios, productos cosméticos y materiales médicos. Cuando el producto polimérico se usa en los usos mencionados anteriormente, pueden añadirse diversos aditivos al producto polimérico para mejorar la capacidad de moldeo, procesabilidad secundaria, degradabilidad, resistencia a la tracción, resistencia térmica, estabilidad en almacenamiento, cristalinidad, y resistencia a la intemperie.

«Efecto de las presentes realizaciones»

En las presentes realizaciones mencionadas anteriormente, un monómero polimerizable por apertura de anillo se somete a polimerización por apertura de anillo suministrando de manera continua y poniendo en contacto entre sí al menos un monómero polimerizable por apertura de anillo y un fluido de compresión, para generar de manera continua un polímero. En este caso, el progreso de la reacción es bajo en el lado aguas arriba del recorrido de alimentación de la sección de reacción 13 del cuerpo principal del dispositivo de reacción de polimerización 100b, y por lo tanto, la viscosidad dentro del sistema es baja, y la viscosidad dentro del sistema es alta en el lado aguas abajo, ya que el progreso de la reacción es rápido. Como resultado, no se genera una variación de viscosidad local y por lo tanto se acelera la reacción. En consecuencia, se acorta el tiempo requerido para la reacción de polimerización.

De acuerdo con el método de polimerización de la presente realización, es posible proporcionar un producto polimérico que tiene una conformabilidad en molde y estabilidad térmica excelentes a bajos costes, con una baja carga medioambiental, ahorro energético y excelente ahorro energético por lo siguiente.

(1) Se lleva a cabo una reacción a baja temperatura en comparación con un método de polimerización en fundido, en el que la reacción se realiza a alta temperatura (por ejemplo, 150 °C o superior).

(2) Ya que la reacción se desarrolla a baja temperatura, apenas se produce una reacción secundaria y, de este modo, se puede obtener un polímero a un elevado rendimiento con respecto a una cantidad añadida del monómero polimerizable por apertura de anillo (a saber, una cantidad de restos de monómero polimerizable por apertura de anillo es pequeña). En consecuencia, puede simplificarse u omitirse una etapa de purificación para retirar los restos de monómero polimerizable por apertura de anillo, que se lleva a cabo para conseguir un producto polimérico que tiene una conformabilidad en molde y estabilidad térmica excelentes.

(3) Como compuesto orgánico libre de metal puede seleccionarse como catalizador para su uso en la producción de un polímero, uso pretendido del cual no favorece la inclusión de un metal determinado, no es necesario proporcionar una etapa para retirar el catalizador.

(4) En un método de polimerización que usa un disolvente orgánico, es necesario realizar un tratamiento para retirar un disolvente orgánico para proporcionar, de este modo, un producto polimérico como un sólido. Es decir, incluso realizando un tratamiento para retirar un disolvente orgánico, es difícil retirar por completo un disolvente orgánico. En el método de polimerización de la presente realización, se simplifica u omite la etapa de secado, puesto que no se genera líquido de desecho. Como se usa un fluido de compresión, puede obtenerse un producto polimérico seco con una fase, de modo que puede omitirse una etapa de retirar un disolvente orgánico.

(5) Ya que se usa el fluido de compresión, puede realizarse una reacción de polimerización por apertura de anillo sin un disolvente orgánico.

(6) Puede conseguirse un desarrollo uniforme de una polimerización, puesto que la polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo añadiendo un catalizador después de fundir el monómero polimerizable por apertura de anillo con el fluido de compresión. En consecuencia, el método de la presente realización puede usarse de manera adecuada cuando se producen isómeros ópticos o copolímeros con otros monómeros.

En el método para producir un polímero de la presente realización, en la primera etapa de polimerización, la reacción de polimerización se desarrolla en un estado en el que la concentración del catalizador con respecto al monómero polimerizable por apertura de anillo como el primer monómero es alta, de modo que la reacción de polimerización se desarrolla rápidamente. Puesto que el segundo monómero se introduce en la segunda etapa de polimerización, la reacción de polimerización se desarrolla en un estado en el que la concentración del catalizador con respecto al polímero como un producto intermedio y el segundo monómero es baja. Como resultado, se deja que la reacción de polimerización se desarrolle en condiciones adecuadas para aumentar el peso molecular de un polímero. Cabe destacar que, ajustando la cantidad de alimentación del segundo monómero, puede controlarse la concentración del catalizador en la segunda etapa de polimerización. Esto hace posible controlar fácilmente el peso molecular de un polímero como producto final.

### Ejemplos

La presente realización se explicará más específicamente mediante Ejemplos y Ejemplos comparativos, sin embargo, los Ejemplos no deben interpretarse de ningún modo como que limitan el alcance de la presente invención. Cabe destacar que los pesos moleculares de los productos poliméricos obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos y las cantidades de restos de monómero se determinaron del siguiente modo.

<Medición de peso molecular de producto polimérico>

El peso molecular se midió mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) bajo las siguientes condiciones.

Aparato: GPC-8020 (producto de TOSOH CORPORATION)  
 Columna: TSK G2000HXL and G4000HXL (producto de TOSOH CORPORATION)  
 Temperatura: 40 °C  
 Disolvente: Tetrahidrofurano (THF)  
 Caudal: 1,0 ml/min

En primer lugar, se obtuvo una curva de calibración de peso molecular usando poliestireno monodispersado que servía como muestra estándar. Se aplicó una muestra de polímero (1 ml) que tenía una concentración polimérica del 0,5 % en masa y se midió según las anteriores condiciones, para obtener, de este modo, la distribución de peso molecular del polímero. El peso molecular numérico medio  $M_n$  y el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del polímero se calcularon a partir de la curva de calibración. La distribución de peso molecular es un valor calculado dividiendo el  $M_w$  entre el  $M_n$ .

<Tasa de polimerización de monómero>

· Tasa de polimerización de lactida

Se realizó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de poli(ácido láctico) del producto polimérico o del complejo en cloroformo deuterado por medio de un aparato de resonancia magnética nuclear (JNM-AL300, de JEOL Ltd). En este caso, se calculó una relación de un área máxima de cuartete atribuida a lactida (4,98 ppm a 5,05 ppm) con respecto a un área máxima de cuartete atribuida a poli(ácido láctico) (5,10 ppm a 5,20 ppm) y se determinó la cantidad del monómero sin reaccionar (% en moles) multiplicando por 100 el valor obtenido a partir del cálculo. La tasa de polimerización es el valor obtenido restando de 100 la cantidad calculada del monómero sin reaccionar.

· Tasa de polimerización de Lactida y  $\epsilon$ -Caprolactona

Se realizó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) del copolímero de poli(ácido láctico)-policaprolactona del producto en cloroformo deuterado por medio de un aparato de resonancia magnética nuclear (JNM-AL300, de JEOL Ltd.). En este caso, se calculó una relación de un área de pico de cuartete atribuida a lactida (de 4,98 ppm a 5,05 ppm) con respecto a un área de pico de cuartete atribuida a poli(ácido láctico) (de 5,10 ppm a 5,20 ppm), y se determinó una cantidad del monómero de lactida sin reaccionar en poli(ácido láctico) (% en moles) multiplicando por 100 el valor obtenido a partir del cálculo. Es decir, se calculó una relación de un área de pico de triplete atribuida a policaprolactona (de 4,22 ppm a 4,25 ppm) con respecto a un área de pico de triplete atribuida a policaprolactona (de 4,04 ppm a 4,08 ppm), y se determinó una cantidad del monómero de caprolactona sin reaccionar en poli(ácido láctico) (% en moles) multiplicando por 100 el valor obtenido del cálculo. La tasa de polimerización es el valor obtenido restando de 100 la cantidad calculada del monómero sin reaccionar.

### [Ejemplo 1]

Se llevó a cabo una polimerización por apertura de anillo de una mezcla (90/10) de L-lactida y D-lactida mediante el dispositivo de reacción de polimerización 100 de la FIG. 3. La configuración del dispositivo de reacción de polimerización 100 fue la siguiente.

Tanque 1, Alimentador dosificador 2:

Bomba de émbolo NP-S462, fabricada por Nihon Seimitsu Kagaku Co., Ltd.

El tanque 1 se cargó con una mezcla 99:1 (en moles) de lactida como monómero polimerizable por apertura de anillo (una mezcla de L-lactida y D-lactida (90/10), fabricante: Purac, punto de fusión: 100 °C) (primer monómero) y alcohol laurílico como iniciador. Cabe destacar que la lactida se convirtió en líquido calentándola en el tanque 1 hasta una temperatura igual o superior a su punto de fusión.

Tanque 3, Alimentador dosificador 4: no usado en el Ejemplo 1

Tanque 5, Bomba dosificadora 6: no usada en el Ejemplo 1

Tanque 7: cilindro de gas ácido carbónico

Tanque 27: cilindro de gas ácido carbónico

Tanque 21, Alimentador dosificador 22:

Bomba de émbolo NP-S462, fabricada por Nihon Seimitsu Kagaku Co., Ltd.

El tanque 21 se cargó con lactida como un monómero polimerizable por apertura de anillo (una mezcla de L-lactida y D-lactida (relación en masa: 90/10), fabricante: Purac, punto de fusión: 100 °C) (segundo monómero). Cabe destacar

que la lactida se convirtió en líquido calentándola en el tanque 21 hasta una temperatura igual o superior a su punto de fusión.

Tanque 11, Bomba dosificadora 12:

5 Bomba de HPLC inteligente (PU-2080), fabricada por JASCO Corporation

El tanque 11 se cargó con 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, fabricante: Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) (disolvente orgánico).

10 Sección de contacto 9: dispositivo de agitación biaxial equipado con tornillos acoplados entre sí

diámetro interior de cilindro: 30 mm  
rotación biaxial con direcciones idénticas  
15 velocidad de rotación: 30 rpm

Sección de contacto 29: dispositivo de agitación biaxial equipado con tornillos acoplados entre sí

20 diámetro interior de cilindro: 30 mm  
rotación biaxial con direcciones idénticas  
velocidad de rotación: 30 rpm

Sección de reacción 13: amasadora biaxial

25 diámetro interior de cilindro: 40 mm  
rotación biaxial con direcciones idénticas  
velocidad de rotación: 60 rpm

Sección de reacción 33: amasadora biaxial

30 diámetro interior de cilindro: 40 mm  
rotación biaxial con direcciones idénticas  
velocidad de rotación: 60 rpm

35 El alimentador dosificador 2 se hizo funcionar para suministrar de manera continua y constante materias primas (lactida y alcohol laurílico) en el tanque 1 al dispositivo de agitación biaxial de la sección de contacto 9 a 4 g/min. La bomba dosificadora 8 se hizo funcionar para suministrar de manera continua gas ácido carbónico en el tanque 7 al dispositivo de agitación biaxial de la sección de contacto 9 de modo que la cantidad del gas ácido carbónico era 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las materias primas. De la manera mencionada, las materias primas incluyendo lactida y alcohol laurílico, y el fluido de compresión se pusieron en contacto entre sí de manera continua en el dispositivo de agitación biaxial de la sección de contacto 9, y se fundieron las materias primas. Cabe destacar que la relación de alimentación en la sección de contacto 9 (la velocidad de alimentación de las materias primas/la velocidad de alimentación del fluido de compresión) era 20.

45 Las materias primas fundidas en la sección de contacto 9 se enviaron a la amasadora biaxial de la sección de reacción 13 mediante la bomba de transferencia de líquido 10. Mientras tanto, la bomba dosificadora 12 se hizo funcionar para suministrar el catalizador de polimerización (DBU) almacenado en el tanque 11 a la sección de reacción 13 de modo que la cantidad del catalizador de polimerización era 99:1 (relación molar) con respecto a la cantidad de lactida. De la manera mencionada, se llevó a cabo de manera continua la polimerización por apertura de anillo de lactida en la sección de reacción 13 en presencia de DBU, de modo que se produjo de manera continua un polímero (poli(ácido láctico)) como un producto intermedio en la sección de reacción 13.

55 El alimentador dosificador 22 se hizo funcionar para suministrar de manera continua y constante lactida, que era el segundo monómero, almacenado en el tanque 21 al dispositivo de agitación biaxial de la sección de contacto 29 a una velocidad de alimentación de 4 g/min. Además, la bomba dosificadora 28 se hizo funcionar para suministrar de manera continua gas ácido carbónico en el tanque 27 al dispositivo de agitación biaxial de la sección de contacto 29 de modo que la cantidad del gas ácido carbónico era 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del segundo monómero. De la manera mencionada anteriormente, la lactida y el fluido de compresión se pusieron en contacto entre sí de manera continua y la lactida se fundió en la sección de contacto 29. Cabe destacar que la relación de alimentación en la sección de contacto 29 (la velocidad de alimentación de las materias primas/la velocidad de alimentación del fluido de compresión) era 20.

65 El polímero (poli(ácido láctico)), como el producto intermedio del estado fundido polimerizado en la sección de reacción 13, y la lactida fundida en la sección de contacto 29 se suministraron ambos de manera continua a la amasadora biaxial del recipiente de reacción 33. De la manera mencionada, el polímero como el producto intermedio, y la lactida como el segundo monómero se polimerizaron de manera continua en el recipiente de

reacción 33.

5 Cabe destacar que, en el Ejemplo 1, la presión de la sección de contacto 9, la presión de la sección de reacción 13, y la presión de la sección de reacción 33 se establecieron a 15 MPa ajustando el grado de apertura y cierre de la válvula de ajuste de presión 34. Las temperaturas de los recorridos de alimentación en los dispositivos de agitación biaxiales de las secciones de contacto (9, 29) fueron cada una 100 °C en la entrada, y 60 °C en la salida. Las temperaturas de los recorridos de alimentación en las amasadoras biaxiales de la sección de reacción 13 y la sección de reacción 33 fueron cada una 60 °C tanto a la entrada como a la salida. Además, el tiempo de retención promedio de cada materia prima en la sección de contacto 9, la sección de reacción 13 y la sección de reacción 33 se estableció en 1.200 segundos ajustando la longitud y el sistema de tubos de cada una de la sección de contacto 9, la sección de reacción 13 y la sección de reacción 33.

15 La válvula de ajuste de presión 34 se proporcionó en el borde de la sección de reacción 33, y un polímero como un producto (poli(ácido láctico)) se descargó de manera continua desde la válvula de ajuste de presión 34. Las propiedades físicas (Mn, Mw/Mn, tasa de polimerización) del producto polimérico obtenido se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

#### [Ejemplos 2 a 4]

20 Los productos poliméricos de los Ejemplos 2 a 4 se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que las cantidades alimentadas de las materias primas se cambiaron tal como se presenta en la Tabla 1. Las propiedades físicas de los productos poliméricos obtenidos se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

#### 25 [Ejemplo 5] (no de acuerdo con la invención)

Se obtuvo un producto polimérico del Ejemplo 5 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que se usó  $\epsilon$ -caprolactona (punto de fusión: -1 °C) como el segundo monómero. Las propiedades físicas del producto polimérico obtenido se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

30

#### [Ejemplo 6] (no de acuerdo con la invención)

35 Un producto polimérico del Ejemplo 6 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que L-lactida (fabricante: Purac, punto de fusión: 100 °C) se usó como el primer monómero y D-lactida (fabricante: Purac, punto de fusión: 100 °C) se usó como el segundo monómero. Las propiedades físicas del producto polimérico obtenido se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

#### [Ejemplo 7]

40 Se obtuvo un producto polimérico del Ejemplo 7 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que no se usaron el tanque 27 y la bomba dosificadora 28. Las propiedades físicas del producto polimérico obtenido se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

#### 45 [Ejemplos 8 a 10]

Los productos poliméricos de Ejemplos 8 a 10 se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad alimentada (relación de alimentación) del fluido de compresión se cambió tal como se presenta en la Tabla 2. Las propiedades físicas del producto polimérico obtenido se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

50

#### [Ejemplo 11]

55 Se obtuvo un producto polimérico del Ejemplo 11 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que se usó di(2-etilhexanoato) de estaño como el catalizador, en que las temperaturas de los recorridos de alimentación en los dispositivos de agitación biaxiales de las secciones de contacto (9, 29) fueron cada una 150 °C tanto en la entrada como en la salida, y en que las temperaturas de los recorridos de alimentación en las amasadoras biaxiales de la sección de reacción 13 y la sección de reacción 33 fueron cada una 150 °C tanto en la entrada como en la salida. Las propiedades físicas del producto polimérico obtenido se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

60

#### [Ejemplos 12 y 13]

65 Los productos poliméricos del Ejemplo 12 y 13 se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 11 excepto en que la cantidad del iniciador se cambió tal como se presenta en la Tabla 2. Las propiedades físicas de los productos poliméricos obtenidos se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

**[Ejemplos 14 y 15] (no de acuerdo con la invención)**

5 Los productos poliméricos del Ejemplo 14 y 15 se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 11 excepto en que el primer monómero y el segundo monómero se cambiaron tal como se presenta en la Tabla 2. Las propiedades físicas de los productos poliméricos obtenidos se midieron en los métodos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Primer monómero		Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	L-lactida	Lactida (mezcla racémica)
Segundo monómero		Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	$\epsilon$ -caprolactona	D-lactida	Lactida (mezcla racémica)
Cantidad de iniciador (% en moles)		1	1	1	1	1	1	1
Velocidad de alimentación (g/min)	Alimentador dosificador 2	4	2	1	0,5	4	4	4
	Alimentador dosificador 22	4	6	7	7,5	4	4	4
Relación de alimentación	Contacto 9	20	20	20	20	20	20	20
	Sección de contacto	20	20	20	20	20	20	-
Presión interna (MPa)		15	15	15	15	15	15	15
Peso molecular numérico medio (Mn)		18.000	35.000	72.000	135.000	18.000	17.000	18.000
Distribución del peso molecular (Mw/Mn)		1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	2,0	1,8
Tasa de polimerización (% en moles)		100	100	99	99	99	99	100

Tabla 2

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Primer monómero	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	L-lactida	Lactida (forma L)
Segundo monómero	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	Lactida (mezcla racémica)	$\epsilon$ -Caprolactona	Glicolida
Cantidad de iniciador (% en moles)	1	1	1	1	0,5	0,1	1	1
Velocidad de alimentación (g/min)	Alimentador dosificador 2	4	4	4	4	4	4	4
	Alimentador dosificador 22	4	4	4	4	4	4	2
Relación de alimentación	Sección de contacto 9	10	50	20	20	20	20	20
	Sección de contacto 29	3	50	20	20	20	20	20
Presión interna (MPa)	15	15	15	15	15	15	15	15
Peso molecular promedio en número (Mn)	19.000	18.000	20.000	15.000	30.000	16.000	14.000	15.000
Distribución del peso molecular (Mw/Mn)	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	2,1	2,0	1,9
Tasa de polimerización (% en moles)	100	100	100	100	100	99	99	99

Aspectos de la presente invención son los siguientes, por ejemplo.

<1> Un método para producir un polímero, que incluye:

- 5 (i) suministrar de manera continua y poner en contacto entre sí al menos un primer monómero, que es un éster cíclico o un carbonato cíclico, que es polimerizable por apertura de anillo, y un fluido de compresión, que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, nitrógeno, metano, etano, propano, 2,3-dimetilbutano, y etileno, para permitir, de este modo, que el primer monómero lleve a cabo la polimerización por apertura de anillo para generar de manera continua un producto intermedio; y
- 10 (ii) poner en contacto entre sí el producto intermedio y un segundo monómero, que es de clase idéntica a la del primer monómero, para permitir, de este modo, que el producto intermedio y el segundo monómero lleven a cabo la polimerización.

- 15 <2> El método para producir un polímero de acuerdo con <1>, en el que (i) contiene suministrar de manera continua materias primas que contienen el primer monómero, y el fluido de compresión en las siguientes condiciones, para poner en contacto entre sí, de este modo, las materias primas y el fluido de compresión:

$$\frac{\text{Velocidad de alimentación de las materias primas (g/min)}}{\text{Velocidad de alimentación del fluido de compresión (g/min)}} \geq 1$$

- 20 <3> El método para producir un polímero de acuerdo con <1> o <2>, en el que suministrar de manera continua y poner en contacto entre sí el primer monómero y el fluido de compresión hace que se funda el primer monómero.
- <4> El método para producir un polímero de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <3>, en el que se deja que el primer monómero lleve a cabo la polimerización por apertura de anillo en presencia de un catalizador orgánico libre de un átomo de metal.

- 25 <5> El método para producir un polímero de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <4>, en el que un límite inferior de una temperatura durante la polimerización por apertura de anillo en (i) es 40 °C, y un límite superior de la temperatura durante la polimerización por apertura de anillo en (i) es 150 °C, o una temperatura que es mayor que el punto de fusión del primer monómero en 50 °C, la que sea mayor.

- 30 <6> El método para producir un polímero de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <5>, en el que una tasa de polimerización de cada uno del primer monómero y el segundo monómero es del 98 % en moles o superior.

- <7> El método para producir un polímero de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <6>, en el que el polímero tiene un peso molecular numérico medio de 12.000 o superior.

- 35 <8> El método para producir un polímero de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <7>, en el que el fluido de compresión contiene dióxido de carbono.

- <9> El método para producir un polímero de acuerdo con <4>, en el que el catalizador orgánico libre de un átomo de metal es un compuesto de nitrógeno nucleofílico básico.

- 40 <10> El método para producir un polímero de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <9>, en el que el primer monómero es un monómero que tiene una estructura de anillo que contiene un enlace éster en la misma.

#### Lista de signos de referencia

- 1: tanque
- 2: alimentador dosificador
- 45 3: tanque
- 4: alimentador dosificador
- 5: tanque
- 6: bomba dosificadora
- 7: tanque
- 50 8: bomba dosificadora
- 9: sección de contacto
- 9a: entrada (un ejemplo de una entrada de fluido de compresión)
- 9b: entrada (un ejemplo de una entrada para el primer monómero)
- 10: bomba de transferencia de líquido
- 55 11: tanque
- 12: bomba dosificadora
- 13: sección de reacción
- 13a: entrada
- 13b: entrada (un ejemplo de una entrada de catalizador)
- 60 21: tanque
- 22: alimentador dosificador
- 27: tanque
- 28: bomba dosificadora
- 29: sección de contacto
- 65 33: sección de reacción

## ES 2 728 860 T3

33a: entrada

33b: entrada (un ejemplo de una entrada para el segundo monómero)

34: válvula de ajuste de presión

100: dispositivo de reacción de polimerización

5 100a: unidad de suministro

100b: dispositivo de reacción de polimerización (un ejemplo de un dispositivo para producir de manera continua un polímero)

P: producto polimérico

10



## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polímero, que comprende:

- 5 (i) suministrar de manera continua y poner en contacto entre sí al menos un primer monómero que es un éster cíclico o un carbonato cíclico, que es polimerizable por apertura de anillo, y un fluido de compresión, que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, nitrógeno, metano, etano, propano, 2,3-dimetilbutano, y etileno, para permitir, de este modo, que el primer monómero lleve a cabo la polimerización por apertura de anillo para generar de manera  
10 continua un producto intermedio; y  
(ii) poner en contacto entre sí el producto intermedio y un segundo monómero, que es de clase idéntica a la del primer monómero, para permitir, de este modo, que el producto intermedio y el segundo monómero lleven a cabo la polimerización.

- 15 2. El método para producir un polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (i) comprende suministrar de manera continua materias primas que contienen el primer monómero, y el fluido de compresión en las siguientes condiciones, para poner en contacto entre sí, de este modo, las materias primas y el fluido de compresión:

$$\frac{\text{Velocidad de alimentación de las materias primas (g/min)}}{\text{Velocidad de alimentación del fluido de compresión (g/min)}} \geq 1.$$

- 20 3. El método para producir un polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que suministrar de manera continua y poner en contacto entre sí el primer monómero y el fluido de compresión hace que se funda el primer monómero.

- 25 4. El método para producir un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se deja que el primer monómero lleve a cabo la polimerización por apertura de anillo en presencia de un catalizador orgánico libre de un átomo de metal.

- 30 5. El método para producir un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un límite inferior de una temperatura durante la polimerización por apertura de anillo en (i) es 40 °C, y un límite superior de la temperatura durante la polimerización por apertura de anillo en (i) es 150 °C, o una temperatura que es mayor que el punto de fusión del primer monómero en 50 °C, la que sea mayor.

- 35 6. El método para producir un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la tasa de polimerización de cada uno del primer monómero y el segundo monómero es del 98 % en moles o superior, en donde la tasa de polimerización se determina tal como se especifica en la descripción.

- 40 7. El método para producir un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero tiene un peso molecular numérico medio de 12.000 o superior, en donde el peso molecular numérico medio se determina tal como se especifica en la descripción.

8. El método para producir un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el fluido de compresión contiene dióxido de carbono.

- 45 9. El método para producir un polímero de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el catalizador orgánico libre de un átomo de metal es un compuesto de nitrógeno nucleofílico básico.

- 50 10. El método para producir un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el primer monómero es un monómero que tiene una estructura de anillo que contiene un enlace éster en la misma.

FIG. 1

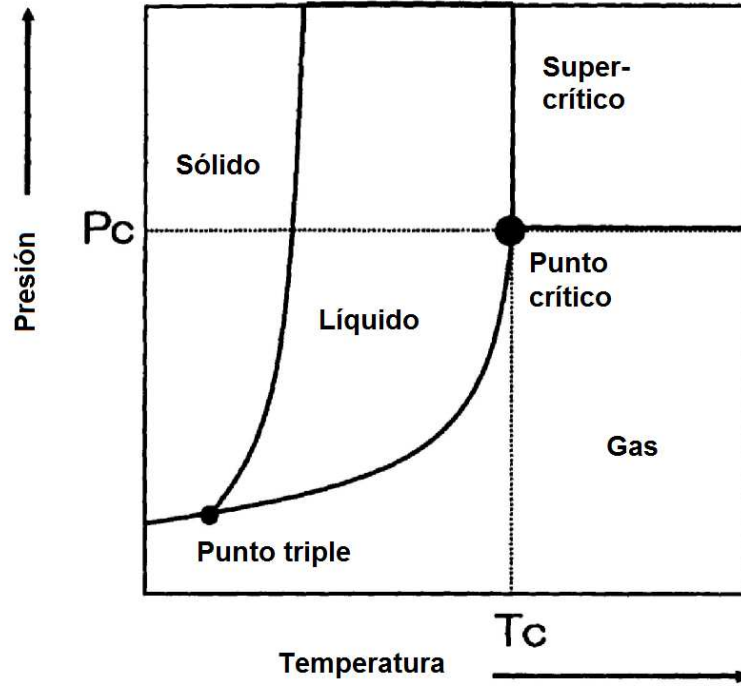


FIG. 2

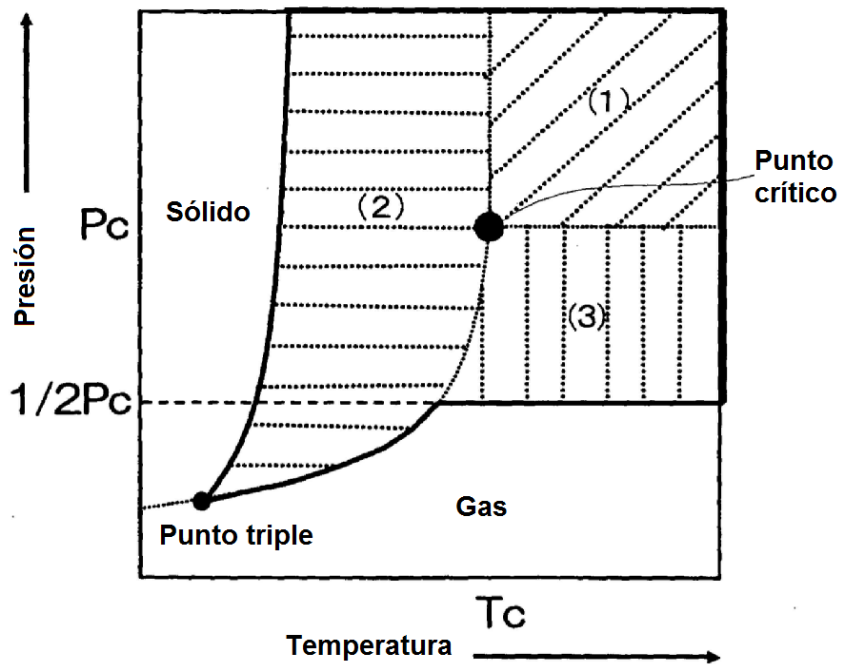


FIG. 3

