

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 965**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 6/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2008 E 08858859 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2222741**

54 Título: **Procedimiento integrado semicontinuo para la producción de (co)polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto mediante polimerización aniónica/por radicales en secuencia**

30 Prioridad:

12.12.2007 IT MI20072324

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

12.03.2013

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**INGLESE, RICCARDO;
CHIEZZI, LEONARDO;
MONTANARI, FABIO y
CASALINI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 397 965 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

Procedimiento integrado semicontinuo para la producción de (co)polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto mediante polimerización aniónica/por radicales en secuencia.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento integrado semicontinuo para la producción de (co)polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto por medio de polimerización aniónica/por radicales en secuencia.

10 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento integrado semicontinuo para la producción de resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o poliestireno de alto impacto (HIPS) por medio de polimerización aniónica/por radicales en secuencia.

15 Incluso más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento integrado semicontinuo para la producción de resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o poliestireno de alto impacto (HIPS) por medio de polimerización aniónica/por radicales en secuencia, partiendo de butadieno y estireno en el caso de HIPS; butadieno, estireno y acrilonitrilo en el caso de ABS.

20 Las ventajas de un esquema de procedimiento integrado con respecto a procedimientos distintos tradicionales ((1) síntesis y acabado de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno); (2) disolución del polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) en monómeros y posterior polimerización por radicales) son las siguientes:

- a) eliminación de la sección de acabado del polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) en relación con el procedimiento (1);
- 25 b) eliminación de la sección de disolución del polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno), en relación con el procedimiento (2).

30 El polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) empleado habitualmente en la producción de HIPS o ABS se sintetiza partiendo de monómero(s) de butadieno (o butadieno más estireno) polimerizados de manera aniónica en un disolvente no polar de bajo punto de ebullición tal como, por ejemplo, n-hexano, ciclohexano, etc., utilizando compuestos de organolitio como iniciadores de la polimerización.

35 El procedimiento de polimerización aniónica se lleva a cabo de manera discontinua (reactores discontinuos) o de manera continua (reactores de tipo "CSTR"). Al final de la reacción de polimerización, se obtiene por tanto aproximadamente una disolución de polibutadieno al 20% (o su copolímero de bloque con estireno) en un disolvente hidrocarbonado del tipo alifático o ciclo-alifático. Tras la adición de un par de antioxidantes, que consisten en un antioxidante primario de tipo fenólico y un antioxidante secundario, normalmente un compuesto orgánico de fósforo trivalente, entonces el procedimiento normal proporciona la eliminación del disolvente que se efectúa mediante la acción combinada de agua y vapor en separadores con agitación. Se obtiene una suspensión de gránulos de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) en agua, a partir de la cual, tras separar sobre redes, se alimenta el polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) a una sección de secado que consiste en dos extrusoras mecánicas.

45 En la primera extrusora (prensa de tornillo, "expeller") se elimina mediante presión la mayoría del agua del polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) y se descarga a través de aberturas laterales de la extrusora mientras que se lleva a cabo el secado completo en una segunda extrusora (expansora "expand") en la que el polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) sometido a la acción mecánica se calienta hasta temperaturas de 160-180°C. Se elimina parte del vapor a partir de una abertura de ventilación situada al final de la extrusora, mientras que parte se elimina en la salida desde la parte superior. Entonces los gránulos de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) se envían con cintas u otros procedimientos transportadores a una máquina de empaquetado donde se les da forma de balas.

50 La naturaleza del polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) (caucho insaturado) requiere un control estricto de las condiciones de acabado ya que los expertos en el campo conocen las complicaciones, que derivan de la formulación de coágulos de sustancias insolubles (geles) que normalmente se forman en la zona de acabado, en particular en la expansora.

55 Estos geles provocan una disminución en la calidad del polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) para la modificación de materiales plásticos debido a la formación de defectos de superficie significativos. Se requiere por tanto gran atención para definir las condiciones de acabado del polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) con la consiguiente necesidad de llevar a cabo numerosos análisis para controlar el procedimiento y el producto.

60 En los esquemas de producción de HIPS o de ABS se realizan de manera tradicional las siguientes operaciones: se disuelve el polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) en monómero de estireno a una concentración adecuada (generalmente entre el 1 y el 25%, según el producto final). Entonces se diluye la disolución de

polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) con un disolvente inerte (etilbenceno por ejemplo) y acrilonitrilo (si se va a producir ABS). Posteriormente se somete la disolución obtenida a una polimerización por radicales en masa continua iniciada con peróxido con el fin de obtener el HIPS o el ABS deseado.

5 La solicitud de patente europea EP 334.715 describe la polimerización aniónica de butadieno en etilbenceno como disolvente (en lugar del disolvente habitualmente no polar de bajo punto de ebullición tal como n-hexano y/o ciclohexano) iniciada por compuestos de organolitio. En esta patente específica, el esquema del procedimiento no proporciona sección de cambio del disolvente porque el etilbenceno se utiliza habitualmente en la producción de HIPS o ABS. Entonces se diluye la disolución de polibutadieno en etilbenceno con estireno (y eventualmente acrilonitrilo) y se (co)polimeriza mediante polimerización por radicales en masa continua iniciada con peróxido con el fin de obtener el HIPS o el ABS deseado.

15 La solicitud de patente internacional WO 98/22518 describe la síntesis de HIPS/ABS con un procedimiento continuo partiendo de butadieno. El polibutadieno se sintetiza de manera aniónica en reactores del tipo "flujo de pistón" partiendo de butadieno, iniciado por compuestos de organolitio. El disolvente utilizado en la síntesis de polibutadieno es un disolvente alifático con un punto de ebullición inferior a 130°C, por ejemplo hexano. En particular, el documento WO 98/22518 describe la síntesis tanto de homopolímero de polibutadieno como de sus copolímeros con estireno (PBU-PS). La disolución de polibutadieno en un disolvente alifático de bajo punto de ebullición así obtenida se diluye con el estireno para la síntesis de HIPS/ABS requeridos y se alimenta directamente en el primer reactor CSTR y se polimeriza por radicales (opcionalmente añadiendo acrilonitrilo si se va a producir ABS).

20 El reactor CSTR utilizado es del tipo de evaporación ya que, al aprovecharse del calor de polimerización que se libera por la síntesis de HIPS/ABS, se elimina el disolvente de bajo punto de ebullición utilizado en la síntesis de polibutadieno.

25 Las patentes US nº 6.143.833 y nº 6.471.865 describen la síntesis de HIPS con un procedimiento continuo partiendo de butadieno. El polibutadieno se sintetiza de manera aniónica en reactores del tipo "flujo de pistón" partiendo de butadieno iniciado por compuestos de organolitio. El disolvente utilizado en la síntesis de polibutadieno es un disolvente alifático con un punto de ebullición inferior a 130°C, por ejemplo hexano. La patente describe la síntesis de homopolímero de polibutadieno o copolímeros de PBU-PS. La disolución de polibutadieno en un disolvente alifático de bajo punto de ebullición así obtenida se diluye con el estireno necesario para la síntesis del HIPS requerido y se alimenta a dos desvolatilizadores en serie, o en una columna de destilación para eliminar el disolvente de bajo punto de ebullición y el butadieno residual que se deriva de la síntesis de polibutadieno.

30 La disolución de polibutadieno en estireno así obtenida se alimenta al primer reactor CSTR para la síntesis de HIPS requerido.

35 La patente US nº 6.437.043 describe la síntesis de poliestireno de alto impacto transparente con un procedimiento continuo partiendo de butadieno. El polibutadieno se sintetiza de manera aniónica en reactores del tipo "flujo de pistón" partiendo de butadieno iniciado por compuestos de organolitio. El disolvente utilizado en la síntesis de polibutadieno es un disolvente alifático con un punto de ebullición inferior a 130°C, por ejemplo hexano. El polibutadieno sintetizado es un copolímero de butadieno-estireno (SBR) al azar. La disolución de SBR en un disolvente alifático de bajo punto de ebullición así obtenida se diluye con el estireno necesario para la síntesis del HIPS requerido y se alimenta a la sección de intercambio de disolvente que consiste en dos desvolatilizadores o una columna de destilación. Entonces, la disolución de SBR en estireno así obtenida se alimenta a los reactores CSTR necesarios para la producción de HIPS.

Las desventajas de los tipos de procedimiento descritos anteriormente son las siguientes:

50 Aunque la patente EP 334.715 describe la síntesis de polibutadieno en etilbenceno evitando la zona de cambio de disolvente, presenta la desventaja de que la síntesis posterior del (co)polímero aromático de vinilo presenta concentraciones bajas de polibutadieno en los productos finales de HIPS o ABS.

55 La solicitud de patente WO 98/22518 está limitada por el hecho de que, en el caso del ABS, el producto es incompatible con el disolvente de bajo punto de ebullición presente la parte superior del primer reactor CSTR.

60 En las patentes US 6.143.833, 6.471.865, 6.437.043, y también en la solicitud de patente WO 98/22518 que describe la utilización de un procedimiento continuo para la producción de HIPS o ABS partiendo de butadieno, el procedimiento continuo representa la desventaja principal. En este caso, de hecho, es imposible manejar disoluciones de polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) de calidad inferior y cambios de campaña ya que no hay posibilidad de almacenar disoluciones de polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) que son inadecuadas para la síntesis de HIPS (o ABS). Los procedimientos continuos, además, no permiten el control del parámetro fisicoquímico de la disolución polibutadieno (y/o su copolímero de bloque con estireno) obtenida a partir de la polimerización aniónica de butadieno.

65

El documento EP0046668A da a conocer un procedimiento completamente discontinuo en el que se produce un caucho de polibutadieno, que después se recupera al final de la polimerización a partir del disolvente hexano como una fase sólida. Después se disuelve el caucho en estireno para preparar un poliestireno de alto impacto.

5 El documento DE19927131A1 describe un procedimiento en el que el intercambio de disolvente tiene lugar con estireno gaseoso puesto en contacto con la mezcla de reacción de elastómero y disolvente de bajo punto de ebullición a una temperatura reducida.

10 El documento DE19804912A1 da a conocer un procedimiento continuo integrado para polímeros de estireno modificado resistentes al impacto completamente aniónico (en el que también el poliestireno se sintetiza de manera aniónica) en el que el disolvente se mueve en un reactor CSTR de evaporación, aprovechándose del calor de polimerización de estireno. La presencia de disolvente de bajo punto de ebullición en el CSTR en el que se polimeriza estireno impide la producción de ABS.

15 El solicitante ha encontrado ahora un procedimiento semicontinuo integrado para la producción de (co)polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto, por medio de polimerización aniónica/por radicales en secuencia, partiendo de butadieno, que supera las desventajas de la técnica conocida. En particular, el procedimiento comprende:

20 a. polimerización aniónica de butadieno (y, si es necesario, estireno con el fin de obtener copolímeros de bloque de PS-Pbu) en un reactor discontinuo, en presencia de compuestos de organolitio y un disolvente no polar de bajo punto de ebullición;

b1. terminación de cadena del polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno), al final de la polimerización, por medio de al menos un derivado de halógeno que presenta la fórmula general:



30 en la que X representa un halógeno, tal como cloro o bromo, M representa un elemento del grupo IV A, tal como carbono o silicio, y R es un radical alquilo C₁-C₈, o con ácidos carboxílicos, solubles en el disolvente no polar de bajo punto de ebullición, que presentan la fórmula general:



35 en la que R¹ es un radical alquilo con un número de átomos de carbono mayor que o igual a 6, por ejemplo de desde 6 hasta 18; y/o

b2. primer acoplamiento de la cadena de polímero por medio de al menos un derivado de halógeno seleccionado de los que presentan la fórmula general:



presentando X, M y R el significado definido anteriormente y siendo y un número entero dentro del intervalo de 2 a 4, extremos incluidos; y/o

45 b3. segundo acoplamiento por medio de al menos un derivado aromático seleccionado de los que presentan la fórmula general:



50 en la que R' representa un radical alqueno C₂-C₅, Ar un radical aromático C₆-C₁₈, posiblemente sustituido por grupos no atractores de electrones, mientras que n es un número entero que oscila entre 2 y 10;

c. cambio del disolvente de bajo punto de ebullición a un monómero aromático de vinilo de modo discontinuo;

55 d. almacenar la disolución de polímero de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) en un monómero aromático de vinilo, en tanques, según la calidad del polímero obtenido; y

60 e. alimentar con la disolución de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) en el monómero aromático de vinilo, junto con aditivos de polimerización convencionales y si es necesario un co-monómero, un reactor de polimerización continua en masa, para producir un (co)polímero aromático de vinilo de alto impacto por medio de polimerización por radicales; y

f. recuperar el (co)polímero aromático de vinilo de alto impacto del reactor de polimerización.

65 Según la presente invención, la reacción de terminación y acoplamiento mencionada anteriormente del polímero basado en butadieno o butadieno-estireno (b1, b2 y b3), puede utilizarse de manera alternante o en secuencia. Por

tanto se prevé que una reacción de terminación puede seguir a una reacción de acoplamiento, cuando no se ha utilizado una razón equivalente entre el litio activo y el agente de acoplamiento en la reacción de acoplamiento.

5 Si se utiliza un agente de terminación, que presenta la estructura (1) ó (2) descrita anteriormente, se selecciona, por ejemplo, de derivados alquilo C₁-C₄ de cloruro de silicio, preferiblemente trimetilclorosilano, o de ácidos orgánicos tales como ácido hexanoico, heptanoico, octanoico (tal como se describe, por ejemplo, en F. Ciardelli "Macromolecole Scienza e Tecnologia" volumen 1, Pacini ed. Pisa, 1982 y referencias mencionadas en el mismo), se obtienen cauchos lineales o elastómeros esencialmente del tipo polibutadiénico (polímero basado en butadieno) o copolímero de dibloque de butadieno-estireno, cuyo grado de grado de polimerización se determina inequívocamente mediante la razón entre los moles de butadieno (o butadieno más estireno) alimentados en el reactor de polimerización y los moles de litio activo presentes al inicio de la polimerización. El término litio activo significa la cantidad total de litio alimentado, menos la cantidad de litio que reacciona con las trazas probables de humedad u otros eliminadores presentes en el monómero o en el disolvente.

15 Si se utiliza un agente de acoplamiento, pueden obtenerse polímeros basados en butadieno (o butadieno-estireno), lineales o ramificados.

20 Se obtienen polímeros lineales basados en butadieno (o butadieno-estireno), cuando se utiliza un agente de acoplamiento del tipo R₂-M-X₂, que se refiere a la fórmula (3) de las definiciones previas, cuando y es igual a 2, tal como, por ejemplo, dimetilclorosilano, bifenildiclorosilano, o metilfenildiclorosilano. En este caso, el grado de polimerización del polibutadieno final será el doble con respecto a la razón en moles entre butadieno (o butadieno más estireno) y litio activo, definido previamente.

25 Además, la posible adición de una cantidad de agente de acoplamiento inferior a su equivalente provocará un menor grado de acoplamiento con la aparición en el cromatograma de peso molecular, de un pico que corresponde al polímero original no acoplado. El término eficacia de acoplamiento significa la razón entre las áreas de las señales obtenidas por medio de análisis de cromatografía en gel, midiendo el área del pico de las especies acopladas (ACS) y la suma de las áreas que corresponden a las especies acopladas (ACS) y no acopladas (ANCS).

30
$$\text{Eficacia de acoplamiento} = \text{ACS}/(\text{ACS}+\text{ANCS})\cdot 100$$

35 Se obtienen polímeros ramificados basados en butadieno (o butadieno-estireno), cuando se utilizan agentes de acoplamiento del tipo RMX₃ y RMX₄, que se refieren a la fórmula (3), de las definiciones previas, cuando y es diferente de 2, tal como, por ejemplo, triclorometilsilano, triclorofenilsilano o tetracloruro de silicio. En este caso, el número de ramas será igual a tres o cuatro, mientras que la utilización del agente de acoplamiento en una cantidad inferior a la equivalencia, provoca una disminución en la eficiencia de acoplamiento.

40 También pueden obtenerse polímeros ramificados basados en butadieno si se utilizan especies aromáticas de polivinilo como agentes de acoplamiento, que se refieren a la fórmula (4), tal como, por ejemplo, la mezcla de isómeros de divinilbenceno. En este caso, la utilización de razones adecuadas permite obtener polímeros que presentan un grado de ramificación elevado, superior a 4 e inferior a 10.

45 Según la presente invención, la (co)polimerización aniónica de butadieno tiene lugar en presencia de un catalizador basado en litio orgánico, por ejemplo butil-litio, y en presencia de un disolvente no polar que presenta un punto de ebullición inferior a 130°C, por ejemplo entre 50 y 130°C, alifático o ciclo-alifático que presenta desde 4 hasta 10 átomos de carbono, preferiblemente desde 6 hasta 9, tal como hexano, heptano, octano e isómeros relativos tanto puros como en mezcla, ciclohexano y ciclopentano. También es posible utilizar disolventes aromáticos tales como tolueno, etilbenceno o benceno.

50 Otros catalizadores basados en litio orgánico y otros disolventes, además de las condiciones de polimerización generales de butadieno, pueden encontrarse, por ejemplo, en H.R. Kricheldorf "Handbook of Polymer Synthesis", Dekker, Nueva York, 1991, y referencias mencionadas en el mismo, o en Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" quinta edición, Vol. 14, Wiley-Interscience, Nueva York, 2004, y referencias mencionadas en el mismo.

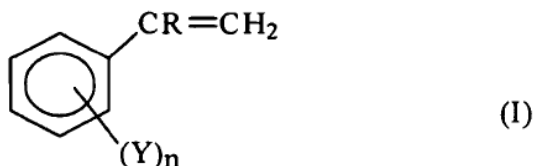
55 El butadieno puede polimerizarse solo, para dar homopolímero de butadieno, o puede copolimerizarse en una mezcla con otros co-monómeros, uno o más, compatibles con el propio butadieno, presentes en una cantidad del 1 al 50% en peso con respecto al total. Ejemplos de estos monómeros son monómero aromáticos de vinilo, tales como estireno, α-metil estireno.

60 Al final de la polimerización o (co)polimerización de butadieno, se destila el disolvente de bajo punto de ebullición y se cambia por un monómero aromático de vinilo con el fin de mantener una concentración final del (co)-polímero que oscila entre el 5 y el 25% en peso. La sustitución del disolvente de bajo punto de ebullición con el monómero aromático de vinilo puede llevarse a cabo por medio de desvolatilización, tal como se describe en la patente US 6.143.833, o por medio de una columna de destilación, tal como se describe en la patente US 6.471.865.

65

En la presente invención, la operación de cambio del disolvente se consigue por medio de una destilación simple que consiste en añadir el monómero aromático de vinilo de modo semi-discontinuo a la mezcla de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno) y disolvente de bajo punto de ebullición. Los destilados de disolventes de alto y bajo punto de ebullición así obtenidos pueden tratarse según dos modos operativos diferentes. El primero es una separación continua, tras la condensación de la mezcla de vapores, por medio de una columna de destilación. El segundo es una separación no continua por medio de una columna de destilación instalada en la autoclave utilizada en la operación de intercambio de disolvente.

El término "monómero aromático de vinilo" tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refiere esencialmente a un producto que corresponde a la siguiente fórmula general:



en la que R es hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero entre 1 y 5 e Y un halógeno tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

Ejemplos de monómero aromáticos de vinilo que presentan la fórmula general anterior son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno. Monómeros aromáticos de vinilo preferidos son estireno y α -metilestireno.

Durante la preparación del (co)polímero aromático de vinilo, los monómeros aromáticos de vinilo que presentan fórmula general (I) pueden utilizarse solos o en una mezcla de hasta el 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de estos monómeros son: ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₄ del ácido (met)acrílico, tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico tal como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico. Acrilonitrilo y metacrilato de metilo son los monómeros co-polimerizables preferidos.

Al final del cambio del disolvente de bajo punto de ebullición por el monómero aromático de vinilo, se almacena la nueva disolución en tanques, de los que se recoge en continuo la disolución correcta y se alimenta a una planta continua en masa para producir (co)polímeros aromáticos de vinilo tales como HIPS y/o ABS.

El esquema de la planta semicontinua de la presente invención presenta la ventaja, con respecto a las plantas continuas descritas en la técnica anterior, de simplificar considerablemente el manejo de la producción de calidad inferior y cambios de campaña en la producción de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno). Un procedimiento en "una-etapa" también permite la producción de HIPS y/o ABS partiendo de (1) polibutadieno lineal, que presenta una viscosidad de disolución inferior a 70 cPoise, lo que crearía problemas inaceptables de "flujo frío" en el estado sólido, (2) polibutadieno en estrella con una viscosidad de Mooney muy elevada (superior a 80) y una viscosidad en disolución superior a 70 cPoise que en la actualidad no puede producirse debido a limitaciones tecnológicas relacionadas con las plantas de acabado de los elastómeros.

Basándose en lo anterior, la disolución correcta de polímero o copolímero de butadieno en el monómero aromático de vinilo puede recogerse en continuo de los tanques de almacenamiento relativo, diluirse con un disolvente adecuado para la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, por ejemplo etilbenceno, modificarse con (co)monómeros posibles, acrilonitrilo, por ejemplo, que contienen los agentes de polimerización convencionales para producir (co)polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto, y alimentarse a la sección de polimerización. Un procedimiento para la síntesis de radicales de (co)polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto puede encontrarse en la patente europea EP 400.479.

En la figura adjunta, se proporciona un esquema ilustrativo del objetivo del procedimiento integrado de la presente invención.

En particular, el esquema comprende un reactor R1 de tipo discontinuo para la síntesis aniónica de polibutadieno (o su copolímero de bloque con estireno), en el que se alimentan un disolvente de bajo punto de ebullición, no polar (hexano), nuevo o recirculado, butadieno, nuevo o recirculado, el co-monómero de butadieno posible y el catalizador de litio, además de aditivos de acoplamiento y/o terminación.

D1 representa una autoclave en la que tiene lugar el cambio del disolvente por el monómero aromático de vinilo, estireno, por ejemplo.

C1 representa una columna de destilación a la que se alimenta la mezcla de vapores de estireno y hexano, que, recuperados en la parte superior e inferior, respectivamente, se recirculan tras la purificación en P1 y P2.

5 D2, D3, D4 representan los tanques de recepción en los que se almacena la disolución cambiada del polímero o (co)polímero de butadieno en estireno.

CSTR representa un tanque de mezclado al que se alimentan la disolución de (co)polímero de butadieno en estireno y aditivos adicionales, por ejemplo el disolvente, aceite de parafina, antioxidantes, etc.

10 PFR1 y PFR2 son reactores tubulares o de flujo de pistón para la polimerización por radicales en masa continua, dispuestos en serie con respecto al flujo de reacción, alimentados con la disolución que procede del CSTR y con los productos químicos, por ejemplo, agente iniciador y de transferencia de cadena, premezclados en R1 y R2.

15 Finalmente, Dev representa el desvolatilizador, que funciona a una temperatura que oscila entre 200 y 250°C y se alimenta con la disolución polimérica final, lo que permite la recuperación del disolvente y los monómeros que no han reaccionado, recirculados a CSTR.

20 Se proporcionan algunos ejemplos comparativos y no limitativos a continuación en la presente memoria para entender mejor la presente invención y para su realización.

Ejemplo 1 (comparativo)

25 Se disuelven 1,8 kg de polibutadieno INTENE P30 (Polimeri Europa) (viscosidad en disolución de 5% en estireno (SM) = 40 CPs), 2,8 kg de aceite mineral PRIMOL 382 (ESSO), 20 g de antioxidante IRGANOX 245 y 30 g de estearato de zinc en 32,53 kg de monómero de estireno y 2,8 kg de etilbenceno, en una autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipada con un sistema de regulación de temperatura y de agitación, calentando durante 5 horas a 85°C. Entonces se añaden 6 g de agente de transferencia n-dodecil-mercaptano (NDM) y 14 g de iniciador 1,1-di(terc-butil peroxi)ciclohexano (Tx22E50).

30 Se alimenta la disolución obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125 hasta 145°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

35 Se transfiere la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 150 hasta 165°C.

40 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan el monómero y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. Se granula el polímero de molde así obtenido mediante de una cortadora.

Ejemplo 2

45 Se alimentan 9,9 kg de ciclohexano anhidro y 1,8 kg de butadieno anhidro a un reactor discontinuo de 60 litros, equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla así obtenida hasta 40 °C y se añaden 1,67 g de n-butil-litio.

50 Una vez completa la reacción de polimerización, se añaden 4,46 g de tetracloruro de silicio anhidro con agitación durante unos 30 minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular y viscosidad en una disolución al 5% en estireno) a INTENE P30.

55 Se transfiere la disolución obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros equipada con regulación de temperatura, un agitador, un sistema de regulación de vacío y un sistema de recogida de los condensados. El reactor está regulado por termostato a 25°C y se pone a vacío a una presión de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 37,38 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 66°C. Se detiene la operación cuando se recogen 14,75 kg de condensados. La concentración de ciclohexano en la disolución de estireno es inferior a 500 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

60 Se añaden 2,8 kg de aceite mineral PRIMOL 382 (ESSO), 20 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g de estearato de zinc, 2,8 kg de etilbenceno, 6 g de un agente de transferencia NDM y 14 g de iniciador Tx22E50, a la disolución obtenida.

65 Se alimenta la disolución obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125 hasta 145°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

Se transfiere la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 150 hasta 165°C.

5 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan el monómero y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

10 **Ejemplo 3**

Se vierten 9,9 kg de tolueno anhidro y 1,8 kg de butadieno anhidro en un reactor discontinuo de 40 litros equipado con sistemas de calentamiento y de agitación, bajo atmósfera de nitrógeno inerte. Se calienta la mezcla así obtenida hasta 40°C y se añaden 1,67 g de n-butil-litio.

15 Una vez completa la reacción de polimerización, se añaden 4,46 g de tetracloruro de silicio anhidro con agitación durante unos treinta minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular, viscosidad en disolución al 5% de estireno) a INTENE P30.

20 Se transfiere la disolución obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros, equipada con sistemas de control de temperatura y de agitación, un sistema de regulación de vacío y un sistema de recogida de los condensados. El reactor está regulado por termostato hasta 38°C y se pone a vacío de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de un líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 49,79 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 74°C. Se detiene la operación cuando se han recogido 27,16 kg de condensados. La concentración de tolueno en la disolución de estireno es de 900 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

25 2,8 de aceite mineral PRIMOL 382 (ESSO), 20 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g de estearato de zinc, 2,8 kg de etilbenceno, 6 g de agente de transferencia NDM y 14 g de iniciador Tx22E50.

30 Se transfiere la disolución obtenida a un primer reactor PFR, equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125°C hasta 145°C, en el que se lleva a cabo la polimerización con injertado.

35 Se alimenta la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR, también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 150 hasta 165°C.

40 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan el monómero y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

Las características de ejemplos 1-3 se indican en la tabla 1

45 **TABLA 1**

		Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Morfología de la fase de caucho		salami	salami	salami
D (4,3)	µm	1,33	1,35	1,32
MFI (200°C -5 kg)	g/10'	14,6	14,2	14,9
Vicat (5 kg -50°C)	°C	90,7	90,4	91,0
PRUEBA DE TRACCIÓN ISO 527				
Módulo elástico	MPa	2080	2100	2080
Resistencia al estiramiento	MPa	22,4	22,0	23,0
Esfuerzo de tracción final	MPa	16,4	16,7	16,0
Tensión de rotura	%	42,3	42,6	42,3
PRUEBA DE FLEXIÓN ISO 178				

ES 2 397 965 T3

Módulo de tracción	MPa	2120	2090	2150
Esfuerzo máximo	MPa	39,4	39,0	39,8
IZOD ISO 180 entallado	Kj/m ²	9,8	9,8	9,6
CHARPY ISO 179 entallado	Kj/m ²	9,7	9,5	9,4
Lustre (20°)	%	40	41	42
Lustre (60°)	%	81	80	82

Ejemplo 4 (comparativo)

5 Se disuelven 3,4 kg de polibutadieno INTENE P30 (Polimeri Europa) (viscosidad en disolución al 5% en SM = 40 CPs), 60 g de antioxidante IRGANOX 1076 en 21,6 lg de monómero de estireno y 7,8 kg de etilbenceno en una autoclave discontinua de 60 litros, equipada con un sistema de regulación de temperatura y de agitación, calentando durante 6 horas a 60°C. Entonces se añaden 14 g de agente de transferencia terc-decil-mercaptano (TDM), 12 g de iniciador Tx22E50 y 7,2 kg de acrilonitrilo.

10 Se transfiere la disolución obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 108 hasta 115°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización, con injertado e inversión de fases.

15 Se alimenta la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR, también equipado con un agitador y sistemas de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 150 hasta 165°C.

20 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan los monómeros y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

Ejemplo 5

25 Se alimentan 18,7 kg de ciclohexano anhidro y 3,4 kg de butadieno anhidro a un reactor de 60 litros equipado con un sistema de calentamiento y de agitación, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla así obtenida hasta 40°C y se añaden 3,16 g de n-butil-litio. Una vez que se ha completado la reacción de polimerización, se añaden 8,42 g de tetracloruro de silicio anhidro con agitación durante unos treinta minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular, viscosidad en disolución al 5% en estireno) a INTENE P30.

30 Se transfiere la disolución así obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros, equipada con un sistema regulador de temperatura y de agitación, un sistema de regulación de vacío y un sistema para recoger los condensados. El reactor está regulado por termostato a 25°C y se pone a vacío a una presión de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 32,8 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 66°C. Se detiene la operación cuando se recogen 27,86 kg de condensados. La concentración de ciclohexano en la disolución de estireno es inferior a 500 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

40 Se añaden 7,8 kg de etilbenceno, 60 g de antioxidante IRGANOX 1076, 14 g de agente de transferencia TDM, 12 g de iniciador Tx22E50 y 7,2 kg de acrilonitrilo a la disolución obtenida.

45 Se transfiere la disolución así obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125 hasta 145°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

Se transfiere la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 150 hasta 165°C.

50 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan los monómeros y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

Ejemplo 6

5 Se alimentan 18,7 kg de tolueno anhidro y 3,4 kg de butadieno anhidro a un reactor de 60 litros equipado con un sistema de calentamiento y de agitación, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla así obtenida hasta 40°C y se añaden 3,16 g de n-butil-litio. Una vez que se ha completado la reacción de polimerización, se añaden 8,42 g de tetracloruro de silicio anhidro con agitación durante unos treinta minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular, viscosidad en disolución al 5% en estireno) a INTENE P30.

10 Se transfiere la disolución así obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros, equipada con un sistema regulador de temperatura y de agitación, un sistema de regulación de vacío y un sistema para recoger los condensados. El reactor está regulado por termostato a 38°C y se pone a vacío a una presión de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 54,2 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 74°C. Se detiene la operación cuando se recogen 51,3 kg de condensados. La concentración de tolueno en la disolución de estireno es de 900 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

20 Se añaden 7,8 kg de etilbenceno, 60 g de antioxidante IRGANOX 1076, 14 g de agente de transferencia TDM, 12 g de iniciador Tx22E50 y 7,2 kg de acrilonitrilo a la disolución así obtenida.

Se transfiere la disolución obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125 hasta 145°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

25 Se transfiere la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 150 hasta 165°C.

30 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan los monómeros y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

Las características de ejemplos 4-6 se indican en la tabla 2.

35

TABLA 2

		Ejemplo 4 (comparativo)	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Morfología de la fase de caucho		salami	salami	salami
D (4,3)	µm	0,96	0,95	0,96
MFI (200°C -5 kg)	g/10'	4,5	4,6	4,5
Vicat (5 kg -50°C)	°C	104,3	104,1	104,5
PRUEBA DE TRACCIÓN ISO 527				
Módulo elástico	MPa	2150	2180	2120
Resistencia al estiramiento	MPa	41	39	42
Esfuerzo de tracción final	MPa	32,1	33,5	31,5
Tensión de rotura	%	34,6	34,2	34,0
PRUEBA DE FLEXIÓN ISO 178				
Módulo de tracción	MPa	2080	2080	2100
Esfuerzo máximo	MPa	66,9	67,1	65,9
IZOD ISO 180 entallado	Kj/m ²	17,1	16,9	17,0
CHARPY ISO 179 entallado	Kj/m ²	18,2	17,8	18,4
Lustre (20°)	%	44	45	43
Lustre (60°)	%	82	83	82

Ejemplo 7 (comparativo)

5 Se disuelven 1,8 kg de polibutadieno INTENE 50 (Polimeri Europa) (viscosidad en disolución al 5% en estireno (SM) = 170 CPs), 0,64 kg de aceite mineral PRIMOL 382 (ESSO), 16 g de antioxidante IRGANOX 245 y 30 g de estearato de zinc en 27,1 kg de monómero de estireno y 2,6 kg de etilbenceno en un reactor de 60 litros equipado con un sistema de calentamiento y de agitación, calentando durante 5 horas a 85°C. Entonces se añaden 5 de agente de transferencia TDM y 8 g de iniciador Tx22E50.

10 Se alimenta la disolución así obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125 hasta 135°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

15 Se transfiere la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 145 hasta 165°C.

20 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan el monómero y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

Ejemplo 8

25 Se alimentan 8,1 kg de ciclohexano anhidro y 1,8 kg de butadieno anhidro a un reactor de 60 litros equipado con un sistema de calentamiento y de agitación, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla obtenida hasta 50°C y se añaden 0,88 g de n-butil-litio. Una vez que se ha completado la reacción de polimerización, se añaden 1,62 g de ácido heptanoico y se deja la mezcla con agitación durante unos treinta minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular, viscosidad en disolución al 5% en estireno) a INTENE 50.

30 Se transfiere la disolución obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros, equipada con un sistema regulador de temperatura y de agitación, un sistema de regulación de vacío y un sistema para recoger los condensados. El reactor está regulado por termostato a 25°C y se pone a vacío a una presión de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 31,1 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 66°C. Se detiene la operación cuando se recogen 12,07 kg de condensados. La concentración de ciclohexano en la disolución de estireno es de 500 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

35 Se añaden 0,64 kg de aceite mineral PRIMOL 382 (ESSO), 16 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g. de estearato de zinc, 2,6 kg de etilbenceno, 5 g de agente de transferencia TDM y 8 g de iniciador Tx22E50 a la disolución obtenida.

40 Se transfiere la disolución obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125 hasta 135°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

45 Se transfiere la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 145 hasta 165°C.

50 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan el monómero y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

Ejemplo 9

55 Se vierten 8,1 kg de tolueno anhidro y 1,8 kg de butadieno anhidro en un reactor discontinuo de 60 litros equipado con sistemas de calentamiento y de agitación, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla obtenida hasta 50°C y se añaden 0,88 g de n-butil-litio.

60 Una vez que se ha completado la reacción de polimerización, se añaden 1,62 g de ácido heptanoico con agitación durante unos treinta minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular, viscosidad en disolución al 5% en estireno) a INTENE 50.

65 Se transfiere la disolución obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros, equipada con sistemas de control de temperatura y de agitación, un sistema de regulación de vacío y un sistema para recoger los

condensados. El reactor está regulado por termostato hasta 38°C y se pone a vacío a una presión de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 41,25 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 74°C. Se detiene la operación cuando se recogen 22,22 kg de condensados. La concentración de tolueno en la disolución de estireno es inferior a 500 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

Se añaden 0,64 kg de aceite mineral PRIMOL 382 (ESSO), 16 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g de estearato de zinc, 2,6 kg de etilbenceno, 5 g de agente de transferencia TDM y 8 g de iniciador Tx22E50 a la disolución obtenida.

Se transfiere la disolución obtenida a un primer reactor PFR, equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 125°C hasta 135°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

Se alimenta la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR, también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 145 hasta 165°C.

La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan el monómero y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

Las características de los productos obtenidos en los ejemplos 7-9 se indican en la tabla 3

TABLA 3

		Ejemplo 7 (comparativo)	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Morfología de la fase de caucho		salami	salami	salami
D (4,3)	µm	3,0	2,92	2,97
MFI (200°C -5 kg)	g/10'	3,9	3,6	4,2
Vicat (5 kg -50°C)	°C	90,0	91,2	90,5
PRUEBA DE TRACCIÓN ISO 527				
Módulo elástico	MPa	1600	1570	1640
Resistencia al estiramiento	MPa	20,0	17	23
Esfuerzo de tracción final	MPa	25,0	25,4	25,3
Tensión de rotura	%	65,0	64,8	64,2
PRUEBA DE FLEXIÓN ISO 178				
Módulo de tracción	MPa	1650	1650	1690
Esfuerzo máximo	MPa	37,0	36,1	36,8
IZOD ISO 180 entallado	Kj/m ²	9,0	8,9	9,0
CHARPY ISO 179 entallado	Kj/m ²	9,5	9,5	9,3

Ejemplo 10 (comparativo)

Se disuelven 3,4 kg de polibutadieno INTENE 50 (Polimeri Europa) (viscosidad en disolución al 5% en SM = 100 CPs), 20 g de antioxidante ANOX 245 PP18 en 22,2 kg de monómero de estireno y 7,4 kg de etilbenceno en un reactor discontinuo de 60 litros equipado con un sistema de regulación de temperatura y de agitación, se calienta durante 6 horas a 60°C. Entonces se añaden 20 g de agente de transferencia NDM, 12 g de iniciador Tx22E50 y 7,2 kg de acrilonitrilo.

Se alimenta la disolución obtenida a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 110 hasta 120°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización, con injertado e inversión de fases.

Se transfiere la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 145 hasta 155°C.

5 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan los monómeros y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

10 **Ejemplo 11**

Se vierten 14,4 kg de ciclohexano anhidro y 3,2 kg de butadieno anhidro en un reactor discontinuo de 60 litros equipado con sistemas de calentamiento y de agitación, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla obtenida hasta 50°C y se añaden 1,70 g de n-butil-litio anhidro.

15 Una vez que se ha completado la reacción de polimerización, se añaden 3,12 g de ácido heptanoico con agitación durante unos treinta minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular, viscosidad en disolución al 5% en estireno) a INTENE 50.

20 Se transfiere la disolución obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros, equipada con control de temperatura, un sistema de agitación, un sistema de regulación de vacío y un sistema para recoger los condensados. El reactor está regulado por termostato hasta 25°C y se pone a vacío a una presión de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 29,25 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 66°C. Se detiene la operación cuando se recogen 21,45 kg de condensados. La concentración de ciclohexano en la disolución de estireno es inferior a 500 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

25 Se añaden 7,4 kg de etilbenceno, 20 g de antioxidante ANOX PP18, 20 g de NDM, 12 g de iniciador Tx22E50 y 7,2 kg de acrilonitrilo a la disolución obtenida.

30 Se transfiere la disolución obtenida a un primer reactor PFR, equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 110°C hasta 120°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

35 Se alimenta la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR, también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 145 hasta 155°C.

40 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan los monómeros y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

45 **Ejemplo 12**

Se vierten 14,4 kg de tolueno anhidro y 3,2 kg de butadieno anhidro en un reactor discontinuo de 60 litros equipado con sistemas de calentamiento y de agitación, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla obtenida hasta 50°C y se añaden 1,70 g de n-butil-litio.

50 Una vez que se ha completado la reacción de polimerización, se añaden 3,12 g de ácido heptanoico con agitación durante unos treinta minutos adicionales. Las características del polibutadieno son similares (distribución de peso molecular, viscosidad en disolución al 5% en estireno) a INTENE 50.

55 Se transfiere la disolución obtenida a una segunda autoclave discontinua de 60 litros, equipada con control de temperatura, un sistema de agitación, un sistema de regulación de vacío y un sistema para recoger los condensados. El reactor está regulado por termostato hasta 38°C y se pone a vacío a una presión de 70 mbar. Tan pronto como se observa la presencia de líquido en el sistema de recogida de condensado, se añaden lentamente 47,30 kg de estireno y se aumenta al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 66°C. Se detiene la operación cuando se recogen 39,50 kg de condensados. La concentración de tolueno en la disolución de estireno es inferior a 500 ppm. Se almacena la disolución final en un tanque durante 3 días.

60 Se añaden 7,4 kg de etilbenceno, 20 g de antioxidante ANOX PP18, 20 g de NDM, 12 g de iniciador Tx22E50 y 7,2 kg de acrilonitrilo a la disolución obtenida.

65 Se transfiere la disolución obtenida a un primer reactor PFR, equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 110°C hasta 120°C, en el que se lleva a cabo la prepolimerización con injertado e inversión de fases.

Se alimenta la mezcla que sale del primer reactor a un segundo reactor PFR, también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, aumentando un perfil térmico del reactor desde 145 hasta 155°C.

5 La mezcla resultante es la descargada desde la parte superior del segundo reactor PFR y hecha pasar a través de un desvolatilizador (que funciona a vacío a 235°C) donde la fase de caucho se reticula adicionalmente y se eliminan los monómeros y el etilbenceno residuales de la mezcla de polimerización. El polímero de molde así obtenido se granula mediante una cortadora.

10 Las características de los productos obtenidos en los ejemplos 10-12 se indican en la tabla 4

TABLA 4

		Ejemplo 10 (comparativo)	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Morfología de la fase de caucho		salami	salami	salami
D (4,3)	µm	8,40	8,10	8,20
MFI (200°C -5 kg)	g/10'	7,6	7,6	7,4
Vicat (5 kg -50°C)	°C	103,3	102,8	103,3
PRUEBA DE TRACCIÓN ISO 527				
Módulo elástico	MPa	1490	1450	1470
Resistencia al estiramiento	MPa	34,5	33,9	35,0
Esfuerzo de tracción final	MPa	33,9	34,2	33,8
Tensión de rotura	%	57,9	57,2	58,1
PRUEBA DE FLEXIÓN ISO 178				
Módulo de tracción	MPa	1520	1480	1500
Esfuerzo máximo	MPa	43,6	43,8	43,1
IZOD ISO 180 entallado	Kj/m ²	8,1	7,9	8,3
CHARPY ISO 179 entallado	Kj/m ²	8,3	8,4	8,5

REIVINDICACIONES

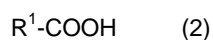
1. Procedimiento integrado semicontinuo para la producción de (co)polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto, por medio de polimerización aniónica/por radicales en secuencia, partiendo de butadieno, que comprende:

a. polimerizar de manera aniónica al menos un monómero de butadieno en un reactor discontinuo, en presencia de compuestos de organolitio y un disolvente no polar de bajo punto de ebullición;

b1. efectuar una fase de terminación de cadena del polímero basado en butadieno, al final de la polimerización, por medio de al menos un derivado de halógeno que presenta la fórmula general:

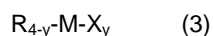


en la que X representa un halógeno, tal como cloro o bromo, M representa un elemento del grupo IV A, tal como carbono o silicio, y R es un radical alquilo C_1-C_8 , o con ácidos carboxílicos, solubles en el disolvente no polar de bajo punto de ebullición, que presentan la fórmula general:



en la que R^1 es un radical alquilo con un número de átomos de carbono mayor que o igual a 6, por ejemplo, entre 6 y 18; y/o

b2. efectuar una primera fase de acoplamiento de la cadena de polímero por medio de al menos un derivado de halógeno seleccionado de entre los que presentan la fórmula general:



presentando X, M y R el significado definido anteriormente y siendo y un número entero dentro del intervalo comprendido entre 2 y 4, extremos incluidos; y/o

b3. efectuar una segunda fase de acoplamiento por medio de al menos un derivado aromático seleccionado de entre los que presentan la fórmula general:



en la que R' representa un radical alqueno C_2-C_5 , Ar un radical aromático C_6-C_{18} , posiblemente sustituido por grupos no atractores de electrones, mientras que n es un número entero comprendido entre 2 y 10;

c. cambiar de manera discontinua el disolvente no polar de bajo punto de ebullición por un monómero aromático de vinilo;

d. almacenar en tanques la disolución de polímero basado en butadieno en un monómero aromático de vinilo, según la calidad del polímero obtenido; y

e. alimentar con la disolución de polímero basado en butadieno en el monómero aromático de vinilo, junto con aditivos de polimerización convencionales y posiblemente un co-monómero, un reactor de polimerización, para producir un (co)polímero aromático de vinilo de alto impacto mediante polimerización por radicales; y

f. recuperar el (co)polímero aromático de vinilo de alto impacto del reactor de polimerización.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de vapores del disolvente de bajo punto de ebullición y del monómero aromático de vinilo generados por la operación de cambio del disolvente se separa de manera continua, tras la condensación de la mezcla de vapores, por medio de una columna de destilación.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de vapores del disolvente de bajo punto de ebullición y del monómero aromático de vinilo generados por la operación de cambio del disolvente se separa de manera discontinua por medio de una columna de destilación directamente instalada en la autoclave utilizada para la operación de cambio del disolvente.

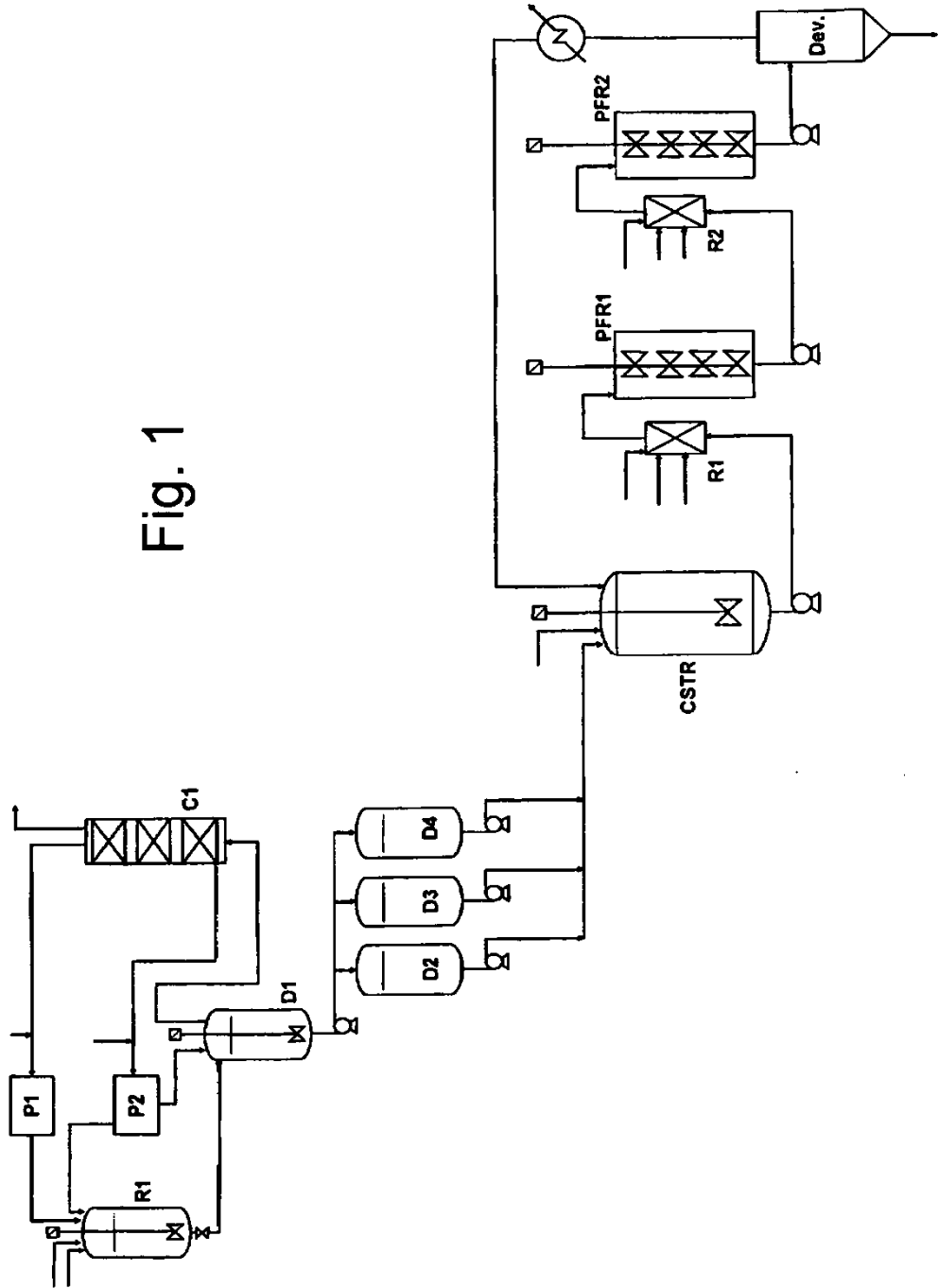


Fig. 1