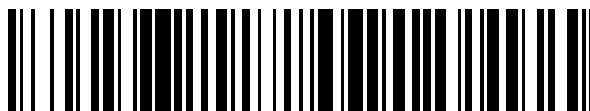


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 811**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08F 279/04 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2009 E 09767437 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2291409**

54 Título: **Polibutadieno bajo en cloruro**

30 Prioridad:

18.06.2008 US 73625 P

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

03.06.2013

73 Titular/es:

**STYRON EUROPE GMBH (100.0%)
Bachtobelstrasse 3
8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:

**HAMANN, EVEMARIE;
STEINERT, VERA y
JANTSCH, NORBERT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 405 811 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

Polibutadieno bajo en cloruro

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a una composición mejorada de interpolímeros acoplados y a un procedimiento, en donde dichos interpolímeros pueden ser útiles, por ejemplo, en polímeros de poliestireno de alto impacto y en polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

Antecedentes y compendio de la invención

10 El polibutadieno acoplado se desea a menudo como un aditivo o para preparar otros sistemas poliméricos tales como, por ejemplo, polímeros de poliestireno de alto impacto (HIPS) o polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Los procedimientos típicos para preparar dicho polibutadieno acoplado usualmente implican el uso de un compuesto que contiene haluros. Por ejemplo, como se describe en el documento WO2001/70821, se emplean agentes de acoplamiento multihaluros tales como un multihaluro de silicio, estaño, plomo, o germanio. El documento EP 0019100 describe el uso de un inhibidor de geles que incluye haluros de hidrocarbilo y haluros de silicio, así como, el uso de agentes de acoplamiento multihaluros. Desafortunadamente, el uso de tales agentes de acoplamiento multihaluros o de inhibidores de geles que contienen haluros producen a menudo un polibutadieno acoplado que contiene iones haluro residuales. Tales iones haluro, particularmente iones cloruro, pueden facilitar la corrosión en los reactores, tanques, y en el equipo de recuperación utilizado para producir el polibutadieno acoplado y/o cualquier otro sistema polimérico. En adición, el polibutadieno acoplado resultante puede comprender también altos niveles de geles que contribuyen también a la corrosión y/o al ensuciamiento del equipo.

20 Se han intentado varias estrategias para reducir o eliminar los problemas de corrosión y de ensuciamiento del equipo. Por ejemplo, se han utilizado acero especial y recubrimientos protectores como se describe en el documento JP 51007696. También, se han empleado aditivos básicos como se describe en los documentos EP 1217009 y JP10025313. Desafortunadamente, tales estrategias no son rentables ya que implican equipo o aditivos más costosos.

25 Otros modos de producir polibutadieno acoplado que no implican el uso de un agente de acoplamiento multihaluros o de un inhibidor de geles que contiene haluros han demostrado ser problemáticos también. Por ejemplo, en los documentos WO2000/073381, JP2001/089543, y JP07002958 se indica el empleo de agentes de acoplamiento no haluros. Desafortunadamente, en cada uno de los documentos WO2000/073381 y JP2001/089543 se produce un polibutadieno acoplado con un alto contenido en vinilo (30-60 % en el caso de WO2000/073381 y 50 % en el caso de JP2001/089543) mientras que en JP07002958 se produce un polímero acoplado que tiene tres pesos moleculares especificados.

30 Por consiguiente, sería deseable descubrir un interpolímero acoplado mejorado tal como el polibutadieno acoplado y un procedimiento para producir este interpolímero y los subsiguientes polímeros preparados a partir de él que reduzcan el problema de la corrosión y/o del ensuciamiento del equipo. Sería deseable también si tal composición y procedimiento del interpolímero acoplado fueran rentables y produjeran un interpolímero acoplado con un contenido de vinilo más bajo y una distribución de pesos moleculares más aceptable que los procedimientos descritos antes. Sería deseable también si tal interpolímero acoplado mejorado pudiera ser útil para preparar productos tales como el poliestireno de alto impacto y el acrilonitrilo-butadieno-estireno.

35 De forma ventajosa, se han descubierto composiciones y procedimientos que satisfacen muchas de las necesidades mencionadas y que tienen también otras características deseables. En una realización, la composición de la invención es un interpolímero acoplado que comprende una o más unidades monoméricas derivadas de un dieno en donde el interpolímero acoplado se caracteriza por un contenido de haluros de menos de 30 ppm basado en el peso total del interpolímero acoplado; una distribución de pesos moleculares de 1,6 a 2,4; y un contenido de vinilo de 5 a 15 por ciento en peso basado en el peso total del interpolímero acoplado. En otra realización, el interpolímero acoplado es polibutadieno acoplado, preferiblemente polibutadieno acoplado bajo-cis.

40 En otra realización, el procedimiento de la invención para preparar una composición de interpolímero acoplado que comprende una o más unidades monoméricas derivadas de un dieno, comprende polimerizar un monómero dieno en presencia de un iniciador para formar un interpolímero y acoplar dicho interpolímero en presencia de un tetraalcoxisilano. Esto produce un interpolímero acoplado. El interpolímero acoplado se caracteriza a menudo por un contenido de haluros de menos de 30 ppm basado en el peso total del interpolímero acoplado; una distribución de pesos moleculares de 1,6 a 2,4; y un contenido de vinilo de 5 a 15 por ciento en peso basado en el peso total del interpolímero acoplado. De forma ventajosa, en una realización el procedimiento se puede llevar a cabo en ausencia sustancial de compuestos que contienen haluros.

En otras realizaciones, la invención se refiere a un poliestireno de alto impacto o a un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Cada uno de ellos se puede derivar del interpolímero acoplado mencionado antes tal como el polibutadieno acoplado o más preferiblemente el polibutadieno acoplado bajo-cis.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La Figura 1 muestra la representación de $dw/d\log M$ frente a $\log M$ para el Ejemplo I y para el Ejemplo comparativo.
La Figura 2 muestra la representación de $dw/d\log M$ frente a $\log M$ para el Ejemplo II y para el Ejemplo comparativo.

Descripción detallada de la invención

Definiciones generales

- 10 "Polímero" o "interpolímero" significa un compuesto polimérico preparado por la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipo diferente. El término genérico "polímero" o "interpolímero" engloba los términos "homopolímero," "copolímero," "terpolímero" así como los polímeros preparados por polimerización de cuatro o más tipos de monómeros.

"Interpolímero acoplado" es un interpolímero preparado empleando un agente de acoplamiento.

- 15 "Composición," como se usa aquí, incluye una mezcla de materiales que forman la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados o derivados de los ingredientes o materiales de la composición. Se incluyen específicamente dentro de las composiciones de la presente invención las composiciones injertadas o acopladas en las que un iniciador o agente de acoplamiento reacciona con al menos una porción de uno o más polímeros de polibutadieno acoplado.

"Halógeno" incluye flúor, cloro, bromo, y yodo.

- 20 Composición de interpolímero acoplado

Las composiciones de la presente invención comprenden un interpolímero acoplado en donde el interpolímero acoplado comprende una o más unidades monoméricas derivadas de un dieno. Los dienos adecuados de los que se derivan las unidades monoméricas se describen también más adelante, pero en una realización son preferiblemente butadieno, más preferiblemente 1,3-butadieno. De esta manera, en una realización se puede formar un polibutadieno acoplado, preferiblemente polibutadieno acoplado bajo-cis.

- 25 El polidieno acoplado, preferiblemente polibutadieno, puede estar en cualquier configuración de unión adecuada. Por ejemplo, puede incluir de 0 a 100 por ciento de las diferentes configuraciones de adición de doble enlace de polibutadieno de 1,4 cis; 1,4 trans; y 1,2. En una realización preferida, el polibutadieno acoplado es un polibutadieno bajo-cis. Esto significa que a menudo menos de 90, preferiblemente menos de 70 por ciento en moles de los dobles enlaces del polibutadieno acabado están en la formación conectada de unión 1,4 cis. En otra realización, el polibutadieno se caracteriza por una composición de la unión 1,4 de 35 a 70 por ciento en moles de uniones cis y de 30 a 65 por ciento en moles de uniones trans basado en los dobles enlaces totales del polibutadieno acabado. Todavía en otra realización, el polibutadieno se caracteriza por una composición de las uniones 1,2 de 5 a 15 por ciento en moles y una composición de las uniones 1,4 de 85 a 95 por ciento en moles basado en los dobles enlaces totales del polibutadieno acabado.

- 30 Las composiciones de interpolímero acoplado, por ejemplo, polibutadieno acoplado, de la presente invención en una realización se pueden caracterizar a menudo por un contenido de haluro de menos de 30, preferiblemente menos de 20, más preferiblemente menos de 10 ppm, y lo más preferiblemente menos de 5 ppm basado en el peso total del interpolímero acoplado. En otra realización el interpolímero acoplado tal como polibutadieno acoplado se puede caracterizar por una distribución de pesos moleculares de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,4. En otra realización el interpolímero acoplado tal como polibutadieno acoplado se puede caracterizar por un contenido de vinilo total de 5 a 15, preferiblemente de 8 a 10 por ciento en peso basado en el peso total medido por 1H NMR. En otra realización, las composiciones de interpolímero acoplado, por ejemplo, polibutadieno acoplado, se caracterizan por cada uno de los mencionados antes, contenido de haluros, distribución de pesos moleculares, y contenido total de vinilo.

- 35 La viscosidad Mooney, la viscosidad en disolución, y M_z+1 del polibutadieno acoplado pueden variar dependiendo de los materiales de partida, de las propiedades deseadas, y del procedimiento empleado. Sin embargo, típicamente, la viscosidad Mooney ML1+4 del polibutadieno acoplado es de 40 a 80, preferiblemente de 45 a 70, más preferiblemente de 50 a 65 unidades Mooney o MU. La viscosidad en disolución de una solución al 5 % en estireno es típicamente de 100 a 200, preferiblemente de 140 a 170 mPas medida a una temperatura de 25 °C. El M_z+1 (calculado basado en patrones de poliestireno) del polibutadieno acoplado es a menudo de 1000 a aproximadamente 1300, preferiblemente de 1040 a 1250 kg/mol.

Como es reconocido por los expertos, se pueden emplear una variedad de diferentes modificadores, estabilizantes, y antioxidantes con el polibutadieno acoplado mencionado.

5 Sin querer limitarse a ninguna teoría particular, se cree que las composiciones mencionadas antes reducen el problema de la corrosión y/o del ensuciamiento del equipo por una serie de razones. En primer lugar, las bajas cantidades de halógeno evitan las formaciones de ácidos tales como HCl, así como de las sales cloruro. Sin embargo, se ha descubierto también que las composiciones de la invención comprenden a menudo una cantidad significativamente más baja de caucho de alto peso molecular como se muestra en las figuras 1-2 y también un contenido en geles significativamente más bajo. Se cree que estas bajas cantidades de residuos de alto peso molecular y/o de geles contribuyen a ayudar a controlar la corrosión y/o el ensuciamiento indeseados.

10 Procedimiento para preparar composiciones de interpolímero acoplado

El procedimiento de la invención para preparar las composiciones de interpolímero acoplado generalmente comprende en primer lugar polimerizar un monómero dieno adecuado, por ejemplo 1-3-butadieno, en presencia de un iniciador y, si se desea, de un disolvente para formar un interpolímero, por ejemplo, polibutadieno. A continuación, el interpolímero tal como polibutadieno se acopla en presencia de un tetraalcoxisilano para producir un interpolímero acoplado tal como polibutadieno acoplado que a menudo se caracteriza por un contenido de haluros de menos de 30 ppm basado en el peso total de interpolímero acoplado, una distribución de pesos moleculares de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,4, y un contenido de vinilo de 5 a 15 por ciento en peso basado en el peso total de interpolímero acoplado. El procedimiento se puede llevar a cabo de forma continua o en lotes. Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia sustancial de compuestos que contienen haluros, esto es, la cantidad de cualquier compuesto que sea capaz de dejar haluros en el interpolímero acoplado es tal que cualquier interpolímero acoplado resultante tal como polibutadieno acoplado a menudo tiene un contenido de haluros de menos de 30 ppm basado en el peso total de interpolímero acoplado.

Etapa de polimerización

25 Con fines ilustrativos el presente procedimiento se describe con respecto a la producción de polibutadieno acoplado, por ejemplo, a partir de un 1,3-butadieno. Sin embargo, se pueden preparar otros polidienos de una manera similar. Por consiguiente, las materias primas útiles pueden incluir uno o más monómeros de diolefina conjugada. Los monómeros de dieno preferidos utilizados en la preparación de las cadenas de polidieno lineales contienen normalmente de 4 a 12 átomos de carbono, siendo los más comúnmente usados los que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. El isopreno y el 1,3-butadieno son monómeros de diolefina conjugada comunes y se pueden usar en este procedimiento. Los monómeros adicionales que se pueden utilizar incluyen 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 4-butil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 2,3-dibutil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, estireno, solos o en combinaciones de los mismos. Si se desea, las materias primas pueden comprender una mezcla de la diolefina conjugada, p.ej. 1,3-butadieno, con otros hidrocarburos de bajo peso molecular. Tales mezclas, denominadas corrientes de dieno a baja concentración, se pueden obtener a menudo a partir de una variedad de corrientes de producto de refinería, tales como operaciones de craqueo de nafta.

Los interpolímeros acoplados que son a menudo copolímeros o terpolímeros de monómeros de diolefina con uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados se pueden preparar también utilizando el procedimiento de esta invención. Algunos ejemplos representativos de monómeros etilénicamente insaturados que se pueden sintetizar potencialmente dentro de tales polímeros incluyen monómeros de vinilideno; productos aromáticos de vinilo tales como estireno, alfa-metilestireno, bromoestireno, cloroestireno, fluoroestireno y similares; alfa-olefinas tales como etileno, propileno, 1-butenos, y similares; haluros de vinilo, tales como bromuro de vinilo, cloroetano (cloruro de vinilo), fluoruro de vinilo, yoduro de vinilo, 1,2-dibromoetano, 1,1-dicloroetano (cloruro de vinilideno), 1,2-dicloroetano, y similares; ésteres de vinilo, tal como acetato de vinilo; nitrilos alfa-olefinicamente insaturados, nitrilos beta-olefinicamente insaturados, tal como acrilonitril-amidas, tal como (met)acrilamida, N-metil-acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, metacrilamida.

La polimerización se realiza típicamente en presencia de un disolvente orgánico adecuado y de un iniciador adecuado. Los disolventes adecuados pueden variar dependiendo de los demás reactantes y de las condiciones del proceso. En general, los disolventes orgánicos son hidrocarburos tales como uno o más compuestos aromáticos, parafínicos, cicloparafínicos o una mezcla de los mismos. Los disolventes contienen normalmente de 4 a 10 átomos de carbono por molécula y son líquidos en las condiciones de polimerización. Algunos ejemplos representativos de disolventes orgánicos potencialmente útiles incluyen pentano, ciclohexano, hexano normal, heptano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, solos o en mezcla.

El disolvente orgánico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un cicloalcano, un alcano, o una mezcla de los mismos. Un medio disolvente particularmente preferible comprende al menos aproximadamente 60 % en peso de ciclohexano. Más preferiblemente, el disolvente orgánico comprende ciclohexano y hasta aproximadamente 40 % en peso de un alcano de cadena ramificada o lineal que tiene de 3 a 5 átomos de carbono.

Los iniciadores adecuados pueden variar dependiendo de los demás reactantes y de las condiciones del proceso. Los iniciadores típicos se seleccionan de compuestos organometálicos de la fórmula general MR_x en la que M es un metal del Grupo 1 o Grupo II y R es un grupo orgánico que se describe aquí más adelante. Los iniciadores organometálicos incluyen los tipos monofuncionales y multifuncionales conocidos para polimerizar los monómeros descritos aquí. Generalmente, puede ser preferible la utilización de un iniciador organometálico monofuncional. Los metales preferidos incluyen litio, potasio, sodio, cinc, magnesio, y aluminio. De éstos, son particularmente preferidos los iniciadores de órgano-litio.

El término "compuestos de órgano-litio", como se emplea aquí, se refiere a compuestos de órgano-litio que corresponden a la fórmula RLi, en la que R es un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₃-C₆, ventajosamente un radical alifático, pero también puede ser cicloalifático o aromático C₆-C₂₀, preferiblemente C₆-C₁₂. Los compuestos RLi preferidos son *n*-butilo y *sec*-butil-litio. Otros compuestos RLi adecuados incluyen pero no están restringidos a aquellos en los que los grupos R son etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-amilo, *sec*-amilo, *sec*-hexilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, octadecilo, fenilo, toliilo, dimetilfenilo, etilfenilo, naftilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, cicloheptilo, alilo, 2-butenilo, 2-metil-butenilo, ciclopentilmetilo, metilciclopentilmetilo, feniletilo, ciclopentadienilo, naftilo, pentilciclohexilo.

La cantidad de iniciador organometálico utilizada puede variar con el iniciador, con los monómeros a polimerizar, con el peso molecular deseado para el polímero resultante, y con las condiciones de reacción. En general, puede ser útil de 0,03 a 0,15 phm (partes por 100 partes en peso de monómero) de iniciador aunque es más preferible de aproximadamente 0,06 a 0,095 phm y de 0,07 a 0,08 phm.

El medio de polimerización contiene preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 30, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 27 por ciento en peso de monómero basado en el peso de monómero y disolvente o disolventes. El medio de polimerización puede incluir también una cantidad adecuada de un agente de transferencia de cadena tal como 1,2-butadieno. Las cantidades adecuadas de agente de transferencia de cadena varían pero son a menudo preferiblemente de 0,3 a 1,2 phm, más preferiblemente de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 1 phm basado en el peso total de monómero.

La temperatura y tiempo de polimerización pueden variar dentro de un amplio intervalo que depende de los reactantes y de las condiciones de reacción. Generalmente, la temperatura puede variar de -20 a 150, preferiblemente de 30 a 120, más preferiblemente de 70 a 100, y aún más preferiblemente de 75 a 95 °C. La presión empleada normalmente será suficiente para mantener una fase sustancialmente líquida en las condiciones de polimerización.

Similarmente, el tiempo de reacción de polimerización deberá ser suficiente para obtener la conversión deseada que puede ser al menos 90 %, preferiblemente al menos 99 %, más preferiblemente al menos 99,5 % de conversión. Esto es, la polimerización a menudo se lleva a cabo preferiblemente hasta que al menos el 90 % del monómero cargado ha sido polimerizado. Por lo tanto el tiempo puede depender en parte de la temperatura. Por consiguiente, utilizando las temperaturas preferidas indicadas anteriormente, los tiempos típicos de reacción pueden variar de 30 a 100, preferiblemente de 40 a 80 minutos.

En una realización, al final de la etapa de polimerización el producto de reacción preferiblemente se puede caracterizar por un peso molecular, M_n (peso molecular medio en número), de 140 a aproximadamente 180 kg/mol, un M_w (peso molecular medio en peso) de 270 a 350 kg/mol, en donde cada uno de los parámetros mencionados se miden según los patrones de poliestireno disponibles de Polymer Laboratories y/o una viscosidad Mooney ML1+4 (100 °C) en el intervalo de 10 a 25 unidades Mooney (MU).

Etapa de acoplamiento

La etapa de acoplamiento se realiza preferiblemente en un segundo reactor, separado, que se conecta en serie con el reactor de polimerización. En tal caso, el agente de acoplamiento tetraalcoxilano, se añade preferiblemente al interpolímero p.ej., polibutadieno, en una salida o cerca de una salida del reactor de polimerización.

El agente de acoplamiento multifuncional preferiblemente une al menos tres cadenas de polidieno. Los agentes de acoplamiento adecuados incluyen, por ejemplo, agentes de acoplamiento tetraalcoxilano. Preferiblemente, cada grupo alcoxi es un grupo alcoxi C₁-C₄ tal como metoxi, etoxi, *n*-propoxi, *i*-propoxi, *n*-butoxi, *i*-butoxi, *t*-butoxi. Cada uno de los cuatro grupos alcoxi pueden ser iguales o diferentes con la condición de que preferiblemente los cuatro grupos alcoxi no sean todos etoxi. Un agente de acoplamiento tetraalcoxilano particularmente preferible es el tetrametoxisilano.

El agente de acoplamiento se disuelve típicamente en un disolvente orgánico adecuado tal como los descritos antes con respecto a la etapa de polimerización. Un disolvente particularmente preferible es el ciclohexano. La cantidad de agente de acoplamiento empleada se basa a menudo en la cantidad de iniciador empleada. Típicamente, la relación

del agente de acoplamiento al iniciador es preferiblemente de 0,1 a 0,21, más preferiblemente de 0,13 a 0,18 en una base molar.

5 La temperatura y el tiempo de la reacción de acoplamiento pueden variar dentro de un amplio intervalo que depende de los reactantes y de las condiciones de reacción. Típicamente, el acoplamiento se realiza durante un tiempo que varía del 70 al 200 % del tiempo en que se realiza la polimerización. De forma ventajosa, el acoplamiento se realiza en general a aproximadamente la misma temperatura o más baja que la temperatura de polimerización. En una realización, el acoplamiento se realiza a menudo a una temperatura de 70 a 100, preferiblemente a una temperatura de 75 a 90 °C. En otra realización, el acoplamiento se realiza durante un tiempo de 35 a 100, preferiblemente de 40 a 80 minutos. En otra realización el acoplamiento se realiza a una temperatura de 70 a 100, preferiblemente a una temperatura de 75 a 90 °C durante un tiempo de 35 a 100, preferiblemente de 40 a 80 minutos.

La reacción se puede terminar, esto es, detener, por cualquier método conocido. Típicamente, los métodos convenientes incluyen la adición de agua, alcoholes inferiores, etc. al medio de acoplamiento. Preferiblemente, se añade un agente de parada tal como metanol, en una salida o cerca de una salida del reactor de acoplamiento.

15 Se separa el disolvente por los métodos comunes tales como destilación por arrastre de vapor o evaporación directa y el polímero resultante se seca por los métodos usuales de secado.

HIPS y ABS

20 El interpolímero acoplado resultante es particularmente adecuado para uso en la fabricación de resinas HIPS y ABS debido, por ejemplo, a los intervalos de pesos moleculares y de viscosidad. Esto es, se puede preparar un poliestireno de alto impacto (HIPS) que comprenda de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 por ciento en peso de su peso total basado en unidades derivadas del interpolímero acoplado, p.ej., se puede preparar polibutadieno acoplado. Se puede preparar un poliestireno de alto impacto preparando el interpolímero acoplado por el procedimiento descrito antes y polimerizando después el estireno en presencia de una cantidad adecuada de dicho interpolímero acoplado, preferiblemente polibutadieno acoplado, más preferiblemente polibutadieno acoplado bajo-cis. Las cantidades adecuadas varían dependiendo de las propiedades deseadas pero usualmente el estireno puede ser polimerizado en presencia de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 por ciento en peso de un polibutadieno acoplado bajo-cis, disuelto, basado en el peso total de estireno e interpolímero acoplado. Pueden estar incluidos en el HIPS otros polímeros que incluyen, por ejemplo, polibutadieno lineal, polibutadieno ramificado, polibutadieno ramificado en estrella, copolímeros de un bloque o dibloque o una mezcla de los mismos.

30 Similarmente, el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) se puede preparar de forma que comprenda de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento en peso de su peso total basado en unidades derivadas del interpolímero acoplado, p.ej., polibutadieno acoplado. Como en el HIPS, el ABS se puede preparar en primer lugar preparando un interpolímero acoplado tal como polibutadieno bajo-cis por el procedimiento descrito antes y polimerizando después el estireno y el acrilonitrilo en presencia de una cantidad adecuada de dicho interpolímero acoplado. Las cantidades adecuadas varían dependiendo de las propiedades deseadas pero normalmente los ingredientes se polimerizan en presencia de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento en peso del interpolímero acoplado basado en el peso total. Pueden estar incluidos en el ABS otros polímeros que incluyen, por ejemplo, polibutadieno lineal, polibutadieno ramificado, polibutadieno ramificado en estrella, polibutadieno alto-cis, copolímeros de un bloque o dibloque o una mezcla de los mismos.

40 Tanto en el HIPS como en el ABS puede tener lugar el injerto de polibutadieno. La resistencia, así como otras propiedades mecánicas y reológicas del producto resultante, se ve afectada a menudo por la naturaleza del interpolímero acoplado. A este respecto, algunas de las características del interpolímero acoplado que pueden ser modificadas para controlar el comportamiento global incluyen la concentración, el volumen, el tamaño de partícula, la capacidad de injerto y reticulación, el peso molecular, y la viscosidad. En una realización preferida, el HIPS y/o el ABS preparados a partir del interpolímero acoplado, p.ej., polibutadieno acoplado, producido en la presente invención comprenden ventajosamente menos de aproximadamente 10, preferiblemente menos de aproximadamente 6 ppm de contenido de haluros basado en el peso total de HIPS y/o de ABS. En otra realización, el HIPS y/o el ABS preparados a partir del interpolímero acoplado, p.ej., polibutadieno acoplado, producido en la presente invención son ventajosamente bajos en geles.

50 Según necesidades, los ingredientes convencionalmente usados en la industria de las resinas se pueden incorporar a los polímeros de la presente invención. Como ejemplos específicos de los ingredientes, se pueden mencionar aceite mineral y parafina fluida. Si se polimeriza un monómero para una resina en presencia del polibutadieno para producir una composición de resina, los ingredientes utilizados se deberían seleccionar preferiblemente de aquellos que no deterioren significativamente la reacción de polimerización ni las propiedades de la composición resultante.

Aunque se han presentado ciertas realizaciones y detalles representativos con fines de ilustrar la presente invención, se pueden hacer varias modificaciones y cambios al procedimiento sin separarse del alcance de la presente invención.

Ejemplos

- 5 Se pretende que los ejemplos que se proporcionan ayuden a entender la invención, y se dirigen a los expertos en la técnica. Las especies particulares empleadas, las condiciones, relaciones particulares, y similares, se destinan a ser ilustrativos, y no limitantes. Todas las designaciones de "parte" o "partes" y "%" que serán usadas en los siguientes ejemplos significan parte o partes en peso y % en peso a menos que se indique expresamente otra cosa.

Las medidas se realizaron de acuerdo con los métodos descritos a continuación.

- 10 El peso molecular medio en peso (M_w), el peso molecular medio en número (M_n) y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) del polímero se midieron cada uno de ellos utilizando la cromatografía de exclusión por tamaño SEC basada en los patrones de poliestireno. Se disolvió cada muestra de polímero (9-11 mg) en 10 ml de tetrahidrofurano no estabilizado para formar una solución. Se filtró la solución utilizando un filtro de 0,45 μm . Se cargó una muestra de 100 μl en un sistema de GPC (cromatografía de permeación en gel) de Hewlett Packard 1100
15 con 3 columnas PLgel de 10 μm MIXED-B utilizando un caudal de 1 ml/min. Se utilizó la detección por índice de refracción como detector para analizar el peso molecular. Se calculó el peso molecular como poliestireno, basado en la calibración con patrones de poliestireno monodisperso EasiCal PSI (Easy A y B) en el intervalo de 0,58 a 7500 kg/mol de Polymer Laboratories.

- 20 La viscosidad Mooney ML+4 se midió de acuerdo con el procedimiento de ASTM 1646 (2004), utilizando un viscosímetro MV 2000 E, de Alpha-Technologies. La muestra de ensayo se calentó durante exactamente 1 minuto a 100 °C en la cavidad cerrada del viscosímetro. El motor que mueve el rotor se hizo funcionar entonces durante 4 minutos. Se determinó el valor de la viscosidad por el torque en unidades Mooney (ML1+4).

- 25 La viscosidad en disolución se determinó utilizando el equipo automático AVS 350, Fa. Schott con un capilar estándar Ubbelohde tipo III a 25 °C. Se disuelven $7 \pm 0,001$ g de caucho durante al menos 4 horas en $133 \pm 0,1$ g de estireno hasta disolución completa. La cantidad requerida de la solución se llena en el capilar del viscosímetro y se temple durante 15 minutos. Se mide entonces automáticamente el tiempo necesario para pasar entre las líneas marcadas y se calcula también automáticamente la viscosidad en disolución (viscosidad dinámica) en mPas utilizando la siguiente fórmula: viscosidad dinámica: $\eta = K * t_k * d$, donde K es la constante del capilar utilizado en mm^2/s^2 , t_k es el tiempo de paso en s, d es la densidad de la solución en g/cm^3 .

- 30 Se midió el contenido de vinilo utilizando la 1H-NMR, siguiendo la norma ISO 21561-2005, utilizando un espectrómetro NMR BRUKER Avance 200, y una sonda Dual de 5 mm. Se utilizó como disolvente CDCl_3/TMS en una relación en peso de 0,05 %:99,95 %.

- 35 Se midió el gel en la composición contando las partículas de gel coloreadas diferenciadas según su diámetro. En primer lugar, se cortaron 20 g de la composición en cubos de 4-6 mm de longitud. Se disolvieron entonces los cubos en 700 ml de xileno durante al menos 6 horas hasta que la disolución fue completa. Se filtró entonces la solución a través de un papel de filtro Whatman número 2. Se coloreó el papel de filtro cuidadosamente con una solución de SUDAN III en xileno (concentración 1 g/l). Después de evaporación del disolvente se midieron los números coloreados de partículas de gel y se contaron con respecto a su diámetro más largo.

- 40 Se midió el contenido de cloruro de la composición disolviendo en primer lugar 1 g de la composición en 100 ml de xileno durante 24 horas a temperatura ambiente. Se extrajo el cloruro agitando la solución de xileno dos veces con 35 ml de agua cada vez. Se transfirieron ambas fases acuosas a una probeta graduada de 100 ml y se llenaron hasta 100 ml con agua. Se determinó el contenido de cloruro en el agua utilizando un sistema de cromatografía iónica de Metrohm que comprende una bomba 709, Metrohm Suppressor-Modul 753, un detector de conductividad 732, IC Separation Center 733 y Metrohm IC Sample Processor 766. La columna de separación usada, fue IonPac™
45 AS12A 4 mm P/N 46034 de Dionix Corporation.

Ejemplo I

Se conectaron en serie dos vasos de reacción de acero inoxidable de 5 litros equipados con un agitador y una camisa así como con un sistema de procesado con ayuda de ordenador. Se realizó una polimerización continua de la solución aniónica en condiciones anaeróbicas de la siguiente manera:

- 50 En el primer reactor con agitación, se cargaron de forma continua por medio de bombas 2479 g/h de ciclohexano, 427 g/h de 1,3-butadieno, 0,152 g/h de 1,2-butadieno como solución al 4 % en ciclohexano y 19,9 g de *n*-BuLi como una solución en ciclohexano de 0,2359 mol/kg a partir de los reservorios respectivos. Estos reactivos habían sido purificados antes de su uso, mediante métodos individualmente apropiados conocidos en la técnica, tales como

lechos de alúmina, tamices moleculares, destilación, y similares. Se controló la temperatura del reactor para que fuera 85 °C.

Después de la etapa de polimerización que duró 75 minutos, se transfirió el interpolímero desde la salida del fondo del reactor de polimerización mediante un tubo de acero inoxidable hasta la parte superior de un reactor de acoplamiento con agitación. Cuando la mezcla de reacción de polimerización pasó desde el reactor de polimerización al reactor de acoplamiento en serie, la polimerización era sustancialmente completa. Se realizó el procedimiento de tal manera que el tiempo de polimerización fue suficiente para permitir la polimerización sustancialmente completa en esta etapa. En el reactor de acoplamiento la mezcla de polimerización se hizo reaccionar con el agente de acoplamiento. Se añadió de forma continua el agente de acoplamiento tetrametoxisilano en una relación de 0,148 mol/mol de BuLi a la mezcla de reacción en la parte superior del reactor de acoplamiento para efectuar la reacción de acoplamiento. La temperatura del reactor de acoplamiento se controló también para que fuera 85 °C. El tiempo de residencia en el reactor de polimerización fue de 75 minutos y el tiempo de residencia en el reactor de acoplamiento fue de 73 minutos.

Se añadieron un agente de parada metanol y un estabilizante en la salida del reactor de acoplamiento. Siguió después la desolvatación y el secado.

Ejemplo II

El equipo empleado comprendía un tren reactor que consistía en un reactor con tanque con agitación, equipado con un condensador de cabeza y un sistema de camisa de calefacción y enfriamiento, y un acoplamiento con agitación. Los dos reactores se conectaron en serie mediante tubos y válvulas de acero inoxidable y una sección de coagulación y acabado. Se purificaron ciclohexano, *n*-butano y 1,3-butadieno antes de su uso. Se cargaron de forma continua en el primer reactor un disolvente total (17864 kg/h) que consistía en 25 % en peso de *n*-butano y 75 % en peso de ciclohexano, 1,3-butadieno (4466 kg/h), 1,2-butadieno (2 kg/h) y *n*-butil-litio (3.48 kg/h) como una solución en ciclohexano. Se realizó el procedimiento de tal manera que el tiempo de polimerización fue suficiente para permitir la polimerización sustancialmente completa. En la salida del primer reactor se añadió de manera continua un agente de acoplamiento que comprende tetrametoxisilano en solución de ciclohexano (0,135 mol de tetrametoxisilano por mol de butil-litio) para efectuar la reacción de acoplamiento en el segundo reactor. Se cargó de manera continua la mezcla de disolventes (3000 kg/h) en el reactor de acoplamiento mediante boquillas para evitar que los residuos de cemento del interpolímero se pegaran a las paredes.

Se controló que la temperatura de reacción en ambos reactores fuera de 85 °C. El tiempo de residencia en el reactor de polimerización fue de 72 minutos y el tiempo de residencia en el reactor de acoplamiento fue de 62 minutos.

Se añadieron un agente de parada metanol y antioxidantes en la salida del segundo reactor. El cemento del polímero, que tiene estabilizador incorporado, se recuperó entonces por coagulación y acabado.

Ejemplo comparativo

Se produjo un polibutadieno similarmente a los Ejemplos I y II excepto que se empleó un agente de acoplamiento tetracloruro de silicio (SiCl₄) como se describe en el documento WO 01/70821 A1.

Resultados

Los resultados de análisis para los ejemplos I, II y el ejemplo comparativo se muestran en la Tabla 1 que sigue. No se detectó nada de cloruro en el ejemplo según la invención frente a las 79 ppm que se detectaron en el ejemplo comparativo. El número de partículas visibles de gel se reduce también.

Tabla 1

	Unidad	Ejemplo I	Ejemplo II	Comparativo
Mn	kg/mol	225	230	223
Mw	kg/mol	520	514	533
Mw/Mn		2,31	2,23	2,39
Mz + 1	kg/mol	1250	1163	1386
ML1 + 4	MU	63	62,5	62
Viscosidad en disolución	mPas	148	160	156
Cloruro	ppm	no detectable	no medido	79

Partícula de gel $0 \leq 0,5 \text{ mm}$	Intervalo de número	no medido	<2	2-6
Partícula de gel $0,5 \text{ mm} \leq 0 \leq 1 \text{ mm}$	Intervalo de número	no medido	0	<2

5 También la Figura 1 muestra la representación de $\log M$ frente a $dw/d\log M$ para el Ejemplo I y para el Ejemplo comparativo y la Figura 2 muestra la representación de $\log M$ frente a $dw/d\log M$ para el Ejemplo II y para el Ejemplo comparativo. Como se muestra en las figuras 1 y 2, los polibutadienos de la invención tienen una sorprendente e inesperada más baja cantidad de material de alto peso molecular en comparación con el polibutadieno convencional del ejemplo comparativo. Esto se refleja también por los valores M_z+1 más bajos. Esto es ventajoso con respecto a tener menos ensuciamiento, geles más bajos, mejor conversión en HIPS o ABS, y más altos rendimientos.

Ejemplo III

10 El interpolímero acoplado del ejemplo II y del ejemplo de comparación se utilizaron cada uno para preparar un polímero aromático de monovilideno modificado usando estireno y aditivos comunes incluyendo antioxidantes. El poliestireno resultante se convirtió en una película de 0,120 milímetros de espesor utilizando un aparato de extrusión de 180 a 210 °C. La calidad resultante de la película se evaluó visualmente en lo que respecta al número de geles y a su tamaño. Se calculó el tamaño asumiendo la forma de un círculo utilizando para el cálculo el diámetro más largo de la partícula de gel. Se contó el número de geles en número por kg de poliestireno. El número de geles en el
 15 polímero modificado preparado con el interpolímero de comparación se fijó en 100. El número de geles en el polímero modificado preparado con el interpolímero acoplado del Ejemplo II se indica en la tabla 2 como porcentaje del correspondiente número de geles del polímero modificado preparado con el interpolímero de comparación. Como se muestra en la tabla 2, el número de geles de cada tamaño fue sorprendentemente más bajo para el polímero modificado preparado con el interpolímero acoplado del Ejemplo II.

20 Tabla 2

Caucho usado:	Ejemplo II	Comparación
Número de geles $<0,2 \text{ mm}^2$	49	100
Número de geles $>0,2 \text{ mm}^2$ y $<0,8 \text{ mm}^2$	52	100
Número de geles $>0,8 \text{ mm}^2$	58	100

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un interpolímero acoplado que comprende una o más unidades monoméricas derivadas de un dieno en donde el interpolímero acoplado se caracteriza por:
 - (A) un contenido de haluros de menos de 30 ppm basado en el peso total del interpolímero acoplado;
 - 5 (B) una distribución de pesos moleculares de 1,6 a 2,4; y
 - (C) un contenido de vinilo de 5 a 15 por ciento en peso basado en el peso total del interpolímero acoplado.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero acoplado comprende polibutadieno acoplado.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero acoplado comprende polibutadieno acoplado en donde menos del 70 por ciento en moles de los dobles enlaces del polibutadieno acoplado están en la formación conectada de unión 1,4 cis.

10
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza por un contenido de cloruro de menos de 30 ppm basado en el peso total del polibutadieno
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza por un contenido de cloruro de menos de 20 ppm basado en el peso total del polibutadieno.
- 15 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza por un contenido de cloruro de menos de 10 ppm basado en el peso total del polibutadieno.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza por un contenido de vinilo de 8 a 10 por ciento en peso basado en el peso total del polibutadieno.
- 20 8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza además por una viscosidad Mooney de 40 a 80.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza además por una viscosidad Mooney de 45 a 70.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza además por una viscosidad en disolución de la solución al 5 % en estireno de 100 a 200 mPas a una temperatura de 25 °C.
- 25 11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza además por una viscosidad en disolución de la solución al 5 % en estireno de 140 a 170 mPas.
12. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza además por un Mz+1 de 1000 a 1300 kg/mol medido según los patrones de poliestireno.
- 30 13. La composición una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el polibutadieno se caracteriza además por un Mz+1 de 1040 a 1250 kg/mol medido según los patrones de poliestireno.
14. Una composición de poliestireno de alto impacto que comprende de 3 a 15 por ciento en peso de su peso total de unidades derivadas de la composición del interpolímero acoplado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
15. La composición de poliestireno de alto impacto de la reivindicación 14, que comprende además polibutadieno lineal, polibutadieno ramificado, polibutadieno ramificado en estrella, polibutadieno alto-cis, un copolímero de bloque o una mezcla de los mismos.

35

Figura 1

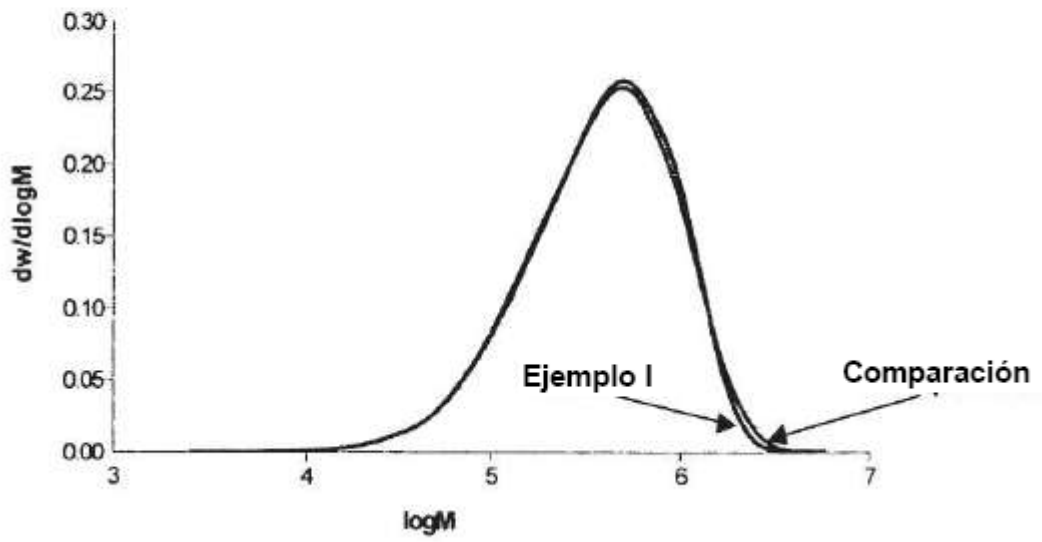


Figura 2

