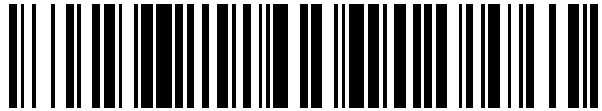


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 521**

51 Int. Cl.:

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 8/22 (2006.01)

C08F 210/12 (2006.01)

C08C 19/14 (2006.01)

C08F 6/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2011 E 11700540 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2526123**

54 Título: **Proceso de disolvente común para la producción de caucho bromado de alto peso molecular**

30 Prioridad:

20.01.2010 EP 10000515

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

09.09.2014

73 Titular/es:

**LANXESS INTERNATIONAL S.A. (100.0%)
Route Louis Braille 12
1763 Granges-Paccot, CH**

72 Inventor/es:

**GRONOWSKI, ADAM;
KREUDER, CARSTEN;
LOVEGROVE, JOHN;
NGUYEN, PAUL;
THOMPSON, DAVID;
PAUL, HANNES-INGOLF;
FELLER, ROLF y
WIESNER, UDO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 492 521 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

Proceso de disolvente común para la producción de caucho bromado de alto peso molecular

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso energéticamente eficiente y medioambientalmente favorable para la preparación de cauchos bromados, en particular caucho de bromobutilo, que usa un medio común tanto para la polimerización en solución como para la posterior formación del caucho y que además presenta una utilización mejorada del bromo debido al uso de un agente oxidante. Más en particular, la invención se refiere a un proceso que emplea un medio alifático común tanto para la polimerización en solución como para la formación del caucho en presencia de un agente de bromación y un agente oxidante con la eliminación intermedia de los monómeros sin reaccionar.

15 **Antecedentes**

El término "caucho de butilo" como se usa en el presente documento en general significa y engloba copolímeros de isoolefinas C_4 a C_7 , dienos conjugados C_4 a C_{14} y opcionalmente otros monómeros copolimerizables, a menos que se defina lo contrario. El término "caucho de bromobutilo" como se usa en el presente documento en general significa y engloba cauchos bromados de butilo, a menos que se defina lo contrario. Un ejemplo ilustrativo y preferido de caucho de butilo es un caucho obtenido mediante la copolimerización de isopreno e isobutadieno, que de aquí en lo sucesivo también se puede denominar IIR. Su análogo bromado también se denomina BIIR.

En el proceso convencional para la producción de caucho de bromobutilo (BIIR), en primer lugar se polimerizan monómeros de isobutileno e isopreno en un medio halohidrocarbonado polar, tal como cloruro de metilo con un sistema iniciador a base de aluminio, por lo general tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) o dicloruro de etilaluminio ($EtAlCl_2$). El caucho de butilo no se disuelve de forma apreciable en este medio polar, sino que se presenta en forma de partículas suspendidas y de esta forma normalmente este proceso se denomina proceso en suspensión. Los monómeros residuales y el medio de polimerización a continuación se someten a arrastre por vapor respecto al caucho de butilo, antes de que se disuelva en un medio de bromación, por lo general un medio no polar tal como hexano. El proceso de bromación en última instancia produce el producto bromado final. El proceso convencional por tanto emplea etapas de polimerización y bromación separadas que utilizan dos medios diferentes. El uso de un medio polar para la polimerización y un medio no polar para la bromación requiere etapas intermedias de arrastre por vapor y disolución, y resulta ineficiente desde el punto de vista energético.

La etapa de separación de los monómeros y el cloruro de metilo del caucho de butilo se lleva a cabo antes de la bromación con el fin de evitar la formación de subproductos altamente tóxicos por la reacción del bromo con monómeros residuales. Los puntos de ebullición normales de los componentes usados en el proceso son: cloruro de metilo, $-24\text{ }^\circ\text{C}$; isobutileno, $-7\text{ }^\circ\text{C}$; e isopreno, $34\text{ }^\circ\text{C}$. Cualquier proceso de arrastre por vapor que retire lo más pesado de los monómeros residuales (isopreno) también retirará esencialmente todo el cloruro de metilo e isobutileno. El proceso de eliminación de todos los componentes sin reaccionar de la suspensión de caucho requiere cantidades importantes de energía. El mayor peso molecular (y por tanto mayor punto de ebullición) de los monómeros bromados también impide la eliminación de estas especies después del proceso de bromación.

Los procesos en solución para la polimerización de caucho de butilo se conocen desde hace muchos años y se han explotado a nivel comercial en Rusia. Un ejemplo del proceso en solución se describe en la patente de CA 1.019.095, que desvela el uso de isopentano como medio de polimerización preferido. Los polímeros producidos usando el proceso anterior son no halogenados. Aunque teóricamente la bromación podría tener lugar en isopentano, la presencia de monómeros residuales (isobutileno e isopreno) daría lugar a la formación de los subproductos no deseables anteriormente mencionados durante la bromación. La eliminación de los monómeros sin reaccionar supone un desafío para dicho proceso y aún no se ha resuelto. Aunque sería deseable retirar los monómeros por destilación, el punto de ebullición del isopentano ($28\text{ }^\circ\text{C}$) es inferior al del monómero isopreno residual más pesado ($34\text{ }^\circ\text{C}$), por tanto este tipo de separación es imposible. Incluso si se usase como medio n-pentano puro (punto de ebullición ($36\text{ }^\circ\text{C}$)), la diferencia entre los puntos de ebullición sería insuficiente para permitir una retirada eficaz del isopreno usando técnicas de destilación. Como consecuencia, los monómeros residuales y el medio tendrían que someterse todos juntos a arrastre por vapor del caucho de butilo, como en el proceso en suspensión, con el caucho que posteriormente se vuelve a disolver para su bromación. Esto es, de hecho, energéticamente más costoso que la bromación en el proceso en suspensión convencional. El uso de isopentano como medio común para la producción de caucho de bromobutilo (BIIR) por tanto no resulta práctico usando el proceso en solución convencional.

Se conoce en la técnica el uso de hexano, es decir, un medio C_6 como medio de polimerización en el proceso en solución. No obstante, la viscosidad de una solución polimérica depende enormemente de la viscosidad del medio usado. Debido a que la viscosidad de un medio C_6 es mucho mayor que la de un medio C_5 , para un peso molecular y un nivel de sólidos poliméricos determinados, la viscosidad resultante de la solución polimérica también es mucho mayor. Esto limita el contenido de sólidos poliméricos a niveles relativamente bajos cuando se usa C_6 como

disolvente, puesto que de lo contrario la solución se vuelve demasiado viscosa para una buena transferencia de calor, un correcto bombeo y una buena manipulación. La economía general de proceso depende enormemente del nivel de sólidos poliméricos en la solución o suspensión que sale del reactor de polimerización; unos mayores niveles de sólidos significan una mayor conversión y un mejor rendimiento económico. Con el fin de hacer que el material tenga un peso molecular suficientemente elevado para fines comerciales, en la polimerización de butilo es necesario emplear temperaturas relativamente bajas, con frecuencia inferiores a -80 °C. Estas bajas temperaturas acrecientan el problema de la alta viscosidad de la solución y dan lugar a niveles de sólidos incluso más bajos. En el proceso en solución, por tanto es bastante difícil conseguir un nivel de sólidos económico (conversión) a la temperatura deseada (peso molecular) cuando se usa hexano como disolvente debido a la alta viscosidad.

En la patente de Estados Unidos 5.021.509 se desvela un proceso en el que se mezcla un producto procedente del proceso de polimerización en suspensión convencional con hexano para producir una solución o cemento de caucho en bruto. El hexano se añade a la suspensión de caucho en cloruro de metilo cuando sale del reactor de polimerización con el fin de disolver el caucho en hexano mientras aún está finamente dividido y suspendido en la mezcla de cloruro de metilo/monómero. A continuación se usa un proceso de destilación para retirar el cloruro de metilo y los monómeros residuales de isobuteno e isopreno para su recirculación, dejando sólo el caucho en una solución de hexano lista para su halogenación. Este denominado proceso de "sustitución del disolvente" aún requiere que se retiren todos los medios originales que quedan con el caucho después de la fase de polimerización. Los requisitos energéticos son esencialmente los mismos que en el proceso convencional. No se emplea disolvente común ni para la polimerización ni para la bromación.

La patente de Estados Unidos 3.361.725 **desvela un proceso de polimerización para la preparación de caucho de butilo usando disolventes hidrocarbonados alifáticos tales como heptano. Incluso a pesar de que en la patente de Estados Unidos 3.361.725 se menciona genéricamente una conversión adicional tal como la bromación, no dice nada acerca de la reoxidación para regenerar el agente de bromación.**

Además de un consumo energético desfavorable, una ineficiencia importante adicional de procesos conocidos para la preparación de cauchos de butilo es que la fracción teórica de bromo presente en la mezcla de reacción que se puede introducir en el polímero es, como máximo, el 50 % teórico, y la utilización real observada en plantas comerciales por lo general es inferior al 45 %. La mayoría del bromo restante se pierde debido a la formación de bromuro de hidrógeno como subproducto que, en condiciones normales, no prosigue más adelante con la bromación del polímero. El bromuro de hidrógeno posteriormente se neutraliza con un material básico tal como una solución de hidróxido sódico y se retira del caucho de bromobutilo lavándolo, como se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos 5.077.345. En consecuencia, cada año se desechan grandes cantidades de bromuros de metales alcalinos o bromuros de metales alcalino-térreos diluidos.

Un método conocido para mejorar la utilización del bromo durante la bromación de caucho de butilo supone la aplicación de al menos 0,5 moles por mol de agente de bromación de un agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno o hipoclorito de un metal alcalino o alcalino-térreo, opcionalmente en presencia de un emulsionante que vuelve a reoxidar el bromuro de hidrógeno a bromo elemental. El bromo regenerado está disponible de esta forma para la posterior bromación del caucho de butilo, incrementando así de forma significativa la utilización del bromo. Dichos procesos se desvelan por ejemplo en la patente de Estados Unidos 3.018.275, la patente de Estados Unidos 5.681.901 y la patente BP 803 517 A.

El documento EP 709 401 A desvela un proceso para mejorar la eficacia de bromación en procesos de bromación de caucho llevando a cabo la reacción de bromación en presencia de bromo elemental y una solución acuosa de un azocompuesto orgánico tal como azodiisobutironitrilo y/o un hipoclorito de un metal alcalino o alcalino-térreo.

No obstante, aún sigue habiendo necesidad de un proceso eficiente y medioambientalmente favorable para la preparación de cauchos de bromobutilo que reduzcan significativamente el consumo de energía y de materias primas y que trabaje dentro de un intervalo de viscosidades aceptables con el fin de permitir unos altos niveles de sólidos de caucho al peso molecular deseado. El proceso además debe permitir la separación de los monómeros residuales del disolvente antes de la halogenación con el fin de mitigar la formación de subproductos no deseables.

Sumario de la invención

Ahora se proporciona un proceso para la preparación de cauchos bromados que comprende al menos las etapas de:

a) suministro de un medio de reacción que comprende

- un medio alifático común que comprende al menos el 50 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa, y
 - una mezcla monomérica que comprende al menos un monómero de isoolefina, al menos un monómero de multiolefina y cualquiera de nada o al menos otro monómero copolimerizable
- en una relación en masa de mezcla monomérica a medio alifático común de entre 40:60 a 99:1, preferentemente entre 50:50 y 85:15 e incluso más preferentemente entre 61:39 y 80:20;

b) la polimerización de la mezcla monomérica dentro del medio de reacción para formar una solución de caucho que comprende un polímero de caucho que está al menos sustancialmente disuelto en el medio que comprende el medio alifático común y monómeros residuales de la mezcla monomérica;

5 c) la separación de los monómeros residuales de la mezcla monomérica a partir de la solución de caucho para formar una solución de caucho separada que comprende el caucho y el medio alifático común,

d) la bromación del caucho en la solución de caucho separada usando un agente de bromación que se regenera al menos parcialmente mediante un agente oxidante.

10 El alcance de la invención engloba cualquier posible combinación de definiciones, parámetros e ilustraciones listadas en el presente documento ya sea en general o en áreas de preferencia específicas.

15 Tal como se usa en el presente documento el término "al menos sustancialmente disuelto" significa que al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso e incluso más preferentemente al menos el 95 % en peso del polímero de caucho obtenido de acuerdo con la etapa b) está disuelto en el medio.

20 En una realización de la invención la polimerización de acuerdo con la etapa b) y el suministro de una solución de acuerdo con la etapa a) se lleva a cabo usando un reactor de polimerización en solución. Los reactores adecuados son aquellos conocidos por los expertos en la materia e incluyen reactores de polimerización de flujo continuo conocidos habitualmente.

25 La etapa c) del proceso puede emplear destilación para separar los monómeros residuales sin reaccionar, es decir, los monómeros de isoolefina y los monómeros de multiolefina del medio. Esto mitiga la formación de subproductos de halogenación no deseables a partir de los monómeros sin reaccionar. El proceso se lleva a cabo a una relación de monómeros a medio alifático común moderada o relativamente alta. Normalmente, los monómeros de isoolefina tienen una viscosidad significativamente inferior que el medio alifático común y por tanto, un nivel de monómeros más elevado produce una menor viscosidad general. La eficiencia energética global y de utilización de materias primas del proceso se mejora al eliminar la necesidad de separar el caucho de un primer diluyente o disolvente usado para la polimerización, y a continuación volver a disolverlo en un segundo disolvente para su bromación y volver a recircular los bromuros que resultan de la bromación a un agente de bromación. El proceso integrado de acuerdo con la invención por tanto proporciona una eficiencia energética y de materias primas mejorada y una reducción en el número de etapas del proceso en comparación con procesos convencionales no integrados para la preparación de cauchos bromados, en particular cauchos de bromobutilo.

35 En una realización de la invención la bromación de acuerdo con la etapa d) se lleva a cabo en un proceso continuo, por ejemplo, usando un reactor de halogenación de flujo continuo conocido habitualmente.

Breve descripción del dibujo

40 Habiendo resumido la invención, ahora se describirán de forma ilustrativa sus realizaciones preferidas con referencia a la Figura 1 que muestra un diagrama de flujo del proceso para un proceso de acuerdo con la presente invención que emplea purificación y recirculación opcional de monómeros sin reaccionar después de su separación de la solución polimérica.

45 Descripción detallada

En referencia a la Figura 1, se proporciona un reactor de polimerización en solución 40 con una alimentación de monómeros M, que comprende el isopreno e isobutileno, y una alimentación del medio alifático común S a través de un intercambiador de calor opcional 10, preferentemente un intercambiador de calor recuperativo, y un refrigerador de alimentación 20. Los monómeros se pueden pre-mezclar con el medio alifático común o se pueden mezclar dentro del reactor de polimerización 40. Una solución catalizadora, que comprende un sistema iniciador-activador carbocatiónico del tipo usado para las polimerizaciones de caucho de butilo (por ejemplo, una especie metálica trivalente, tal como aluminio, y una pequeña cantidad de agua), se mezcla previamente con el medio alifático común S en una unidad de preparación del catalizador 30 y también se introduce en el reactor 40. A continuación se deja que se produzca la polimerización en solución dentro del reactor de polimerización 40. Los reactores de polimerización en solución 40 de un tipo adecuado para su uso en el presente proceso integrado, junto con parámetros operativos y de control del proceso de dichos reactores se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 053 585 A. Se deja que la conversión prosiga hasta el punto deseado y a continuación se añade un agente para detener la reacción Q, por ejemplo, agua o un alcohol tal como metanol, y se mezcla en la corriente de descarga del reactor que comprende el medio alifático común S, los monómeros sin reaccionar M y caucho de butilo IIR en el mezclador 50. La solución polimérica resultante que comprende los monómeros sin reaccionar M, es decir, isopreno e isobutileno, el medio alifático común S y el caucho de butilo IIR se pasa a través de un intercambiador de calor recuperativo 10 en donde se calienta mediante las alimentaciones que llegan al reactor, mientras que al mismo tiempo se ayuda a refrigerar estas alimentaciones antes de que entren en el refrigerador final de las alimentaciones 20. La solución polimérica calentada a continuación se dirige hacia una columna de destilación 60 para la retirada de los monómeros sin reaccionar. Una vez que los monómeros sin reaccionar se han separado en forma de corrientes

de recirculación M_R , salen por la parte superior de la columna 60 y la solución polimérica separada (S, IIR) sale por la parte inferior de la columna 60 hacia un reactor de bromación en solución 70. Se pueden suministrar medio alifático común adicional S y/o agua W al reactor de bromación 70 con el fin de proporcionar las condiciones deseadas para la bromación. Es importante señalar que el mismo medio alifático común usado para la polimerización acompaña al caucho de butilo a lo largo del proceso hasta la bromación y que no hay necesidad de separar el polímero del disolvente antes de la bromación. También se proporciona una alimentación de un agente de bromación B y un agente oxidante OX (como se describe más adelante) en el reactor de bromación 70. El caucho de bromobutilo (BIIR) sale del reactor en solución (S, BIIR) y a continuación se termina usando el equipo de terminación 80, como es sabido de forma convencional. El medio alifático común retirado durante la etapa de terminación se envía en forma de corriente de recirculación S_R a la recuperación del disolvente 110 antes de su introducción en la sección de purificación del disolvente 120. Se puede añadir medio alifático común adicional S_F antes de la purificación 120 o después, si el medio ya se ha purificado previamente. El medio alifático común purificado se vuelve a recircular hacia el intercambiador de calor recuperativo 10 y el refrigerador final de la alimentación 20 para su reutilización en el proceso. Los monómeros sin reaccionar separados de la solución polimérica en la columna de destilación 60 se envían en forma de corriente de recirculación M_R hacia la unidad de recuperación de monómeros 90 y a continuación se purifican en la sección de purificación de monómeros 100 antes de volverse a recircular hacia el intercambiador de calor recuperativo 10 y el iniciador de alimentación 20. Se pueden añadir monómeros frescos adicionales M_F antes de la purificación del monómero 100 o después, si los monómeros ya han sido purificados previamente. El uso de un medio alifático común tanto para la polimerización como para la bromación reduce el impacto medioambiental y mejora el rendimiento económico del proceso integrado en comparación con enfoques convencionales.

La descripción del proceso proporcionada anteriormente es ilustrativa y se puede aplicar a todas las composiciones de medios alifáticos comunes así como a todas las composiciones de monómeros y productos mencionadas en el presente documento.

Dentro del alcance de la presente invención está que la composición del medio alifático común pueda tener una composición que varíe ligeramente antes y después de la retirada de los monómeros sin reaccionar debido a los diferentes puntos de ebullición de sus componentes.

La mezcla monomérica usada para producir el caucho de butilo mediante polimerización en solución no está limitada a una isoolefina específica o una multiolefina específica o a otros monómeros copolimerizables específicos, siempre que los monómeros individuales tengan puntos de ebullición inferiores a los de los hidrocarburos alifáticos del medio alifático común que se seleccionan entre aquellos hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa. Es evidente que el punto de ebullición de los monómeros puede ser superior a 45 °C a una presión de 1013 hPa, si los hidrocarburos alifáticos del medio alifático común se seleccionan de tal manera que su punto de ebullición sea superior que el del componente con el punto de ebullición más alto de la mezcla monomérica pero aun así por debajo de 80 °C a una presión de 1013 hPa.

Preferentemente, los monómeros individuales tienen puntos de ebullición inferiores a 45 °C a 1013 hPa, preferentemente inferiores a 40 °C a 1013 hPa.

Las isoolefinas preferidas son iso-buteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno o sus mezclas. La isoolefina más preferida es el isobuteno.

Las multiolefinas preferidas son el isopreno, butadieno o sus mezclas. La multiolefina más preferida es el isopreno.

En una realización, la mezcla monomérica puede comprender en el intervalo del 80,0 % al 99,9 % en peso, preferentemente en el intervalo del 92,0 % al 99,5 % en peso de al menos un monómero, preferentemente un monómero de isoolefina y en el intervalo del 0,1 % al 20,0 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 8,0 % en peso de al menos un monómero, preferentemente un monómero de multiolefina. Más preferentemente, la mezcla de monómeros comprende en el intervalo del 95,0 % al 98,5 % en peso de al menos un monómero, preferentemente un monómero de isoolefina y en el intervalo del 1,5 % al 5,0 % en peso de al menos un monómero, preferentemente un monómero de multiolefina. Lo más preferentemente, la mezcla monomérica comprende en el intervalo del 97,0 % al 98,5 % en peso de al menos un monómero, preferentemente un monómero de isoolefina y en el intervalo del 1,5 % al 3,0 % en peso de al menos un monómero, preferentemente un monómero de multiolefina.

En una realización preferida de la invención los intervalos proporcionados anteriormente se aplican a mezclas monoméricas en las que la isoolefina es isobuteno y la multiolefina es isopreno.

En una realización, el contenido de multiolefina de cauchos de butilo producidos de acuerdo con la invención está, por ejemplo, en el intervalo del 0,1 % molar al 20,0 % molar, preferentemente en el intervalo del 0,5 % molar al 8,0 % molar, más preferentemente en el intervalo del 1,0 % molar al 5,0 % molar, incluso más preferentemente en el intervalo del 1,5 % molar al 5 % molar y todavía más preferentemente en el intervalo del 1,8 % molar al 2,2 % molar.

Una de las formas en las que se han superado los problemas de viscosidad mencionados anteriormente es seleccionando una relación elevada de monómeros a disolvente en la etapa de polimerización. Aunque en la técnica anterior se han usado relaciones de masa de monómeros a disolvente hidrocarbonado alifático de hasta 60:40, en un aspecto la presente invención utiliza relaciones más elevadas, por ejemplo, de 61:39 a 80:20, preferentemente de 65:35 a 70:30. La presencia de niveles de monómero más elevados, que son predominantemente compuestos C₄ y tienen una viscosidad inferior que el medio alifático común, reduce la viscosidad de la solución hasta límites tolerables y también permite que se consiga un mayor nivel de sólidos durante la polimerización. El uso de niveles de monómero más elevados también permite que se alcance un peso molecular aceptable a una temperatura superior que cuando se emplean niveles inferiores de monómero. El uso de una mayor temperatura a su vez reduce la viscosidad de la solución y permite un mayor nivel de sólidos poliméricos en la solución.

Otra de las formas en las que se han superado los problemas de viscosidad mencionados anteriormente es seleccionando un medio alifático común como disolvente. Un disolvente que tenga un mayor contenido o que consista en compuestos que tienen un punto de ebullición inferior a 45 °C o inferior a 1013 hPa tendría un punto de ebullición tan próximo a los monómeros que su separación de la solución también produciría una retirada significativa de disolvente.

El uso de un disolvente que tenga un mayor contenido o que consista en compuestos que tienen un punto de ebullición superior a 80 °C a 1013 hPa generaría dificultades en la separación del caucho después de la bromación. La viscosidad en solución proporcionada por el uso de dichos disolventes también es significativamente superior que con el medio alifático común, haciendo más difícil manipular la solución e impidiendo la transferencia de calor en el reactor, incluso cuando se proporciona con las altas relaciones de monómero a disolvente descritas anteriormente.

En una realización preferida de la invención, el medio alifático común comprende al menos el 80 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa, preferentemente al menos el 90 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 95 % en peso y todavía más preferentemente al menos el 97 % en peso. Los hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa incluyen ciclopentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano y 2,2-dimetilpentano.

El medio alifático común además puede comprender, por ejemplo, otros compuestos que son al menos sustancialmente inertes en las condiciones de polimerización tales como otros hidrocarburos alifáticos como por ejemplo heptanos y octanos que tienen un punto de ebullición superior a 80 °C a una presión de 1013 hPa, propanos, butanos, pentanos, ciclohexano así como halohidrocarburos tales como cloruro de metilo y otros hidrocarburos alifáticos clorados que son al menos sustancialmente inertes en las condiciones de reacción así como hidrofluorocarbonos en los que los hidrofluorocarbonos son, por ejemplo, aquellos representados mediante la fórmula: C_xH_yF_z en la que x es un número entero entre 1 y 20, de manera alternativa entre 1 hasta preferentemente entre 1 y 3, en la que y y z son números enteros y al menos uno.

En otra realización preferida de la invención el medio alifático común está sustancialmente exento de halohidrocarburos.

En otra realización de la invención el medio alifático común tiene un contenido de hidrocarburos alifáticos cíclicos inferior al 25 % en peso, preferentemente inferior al 20 % en peso.

En otra realización de la invención, el medio alifático común tiene un contenido de ciclohexano (punto de ebullición: 80,9 °C a 1013 hPa) inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 2,5 % en peso.

Como se ha usado anteriormente, el término "sustancialmente exento de halohidrocarburos" significa un contenido de halohidrocarburos en el medio alifático común inferior al 2 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, más preferentemente inferior a 0,1 % en peso e incluso más preferentemente la ausencia de halohidrocarburos.

La relación preferida de monómeros a un disolvente hidrocarbonado no se puede calcular de antemano, pero se puede determinar fácilmente mediante unos pocos experimentos rutinarios. Aunque el incremento de la cantidad de monómeros debería reducir la viscosidad de la solución, no es factible realizar predicciones teóricas precisas en cuanto a ese grado de reducción debido en parte al efecto complejo sobre la viscosidad de la interacción de diversos componentes de la solución a las concentraciones y temperaturas empleadas en el proceso.

En una realización, la temperatura del proceso de la etapa b) está en el intervalo de -100 °C a -40 °C, preferentemente en el intervalo de -95 °C a -65 °C, más preferentemente en el intervalo de -85 °C a -75 °C, incluso más preferentemente en el intervalo de -80 °C a -75 °C.

Aunque son deseables temperaturas superiores en el sentido de que se reduce el uso de energía para la refrigeración y bombeo (debido a la menor viscosidad a temperaturas superiores), generalmente esto da lugar a polímeros de un peso molecular inferior que no son tan deseables a nivel comercial. No obstante, debido al uso de relaciones elevadas de monómero a disolvente en la presente invención, con temperaturas superiores se puede

obtener un peso molecular reducido, pero aún aceptable.

Por tanto, en una realización alternativa, se usan temperaturas en el intervalo de -50 °C a temperaturas inferiores a -75 °C, preferentemente de -55 °C a -72 °C, más preferentemente de -59 °C a -70 °C, incluso más preferentemente de -61 °C a -69 °C, al tiempo que se sigue obteniendo el peso molecular deseado del caucho de butilo.

El peso molecular ponderado medio de los polímeros de caucho de butilo producidos usando los procesos de acuerdo con la invención, tal y como se mide antes de la bromación, normalmente está en el intervalo de 200 a 1000 kg/mol, preferentemente de 200 a 700 kg/mol, más preferentemente de 325 a 650 kg/mol, todavía más preferentemente de 350 a 600 kg/mol, incluso más preferentemente de 375 a 550 kg/mol, incluso más preferentemente de 400 a 500 kg/mol. Si no se menciona lo contrario, los pesos moleculares se obtienen usando cromatografía de exclusión molecular en una solución de tetrahidrofurano (THF) usando patrones de pesos moleculares de poliestireno.

La viscosidad de la solución en la descarga del reactor 40 por lo general y preferentemente es inferior a 2000 mPa·s, preferentemente inferior a 1500 mPa·s, más preferentemente inferior a 1000 mPa·s. Un intervalo más preferido de viscosidad está entre 500 y 1000 mPa·s. Si no se menciona lo contrario, las viscosidades se miden en un reómetro rotativo de tipo cono-placa (Haake). Todas las viscosidades proporcionadas se refieren a la viscosidad de cizallamiento nula extrapolada.

El contenido de sólidos de la solución obtenida después de la polimerización preferentemente está en el intervalo del 3 al 25 %, más preferentemente del 10 al 20 %, incluso más preferentemente del 12 al 18 %, todavía más preferentemente del 14 al 18 %, incluso más preferentemente del 14,5 al 18 %, aún más preferentemente del 15 al 18 %, lo más preferentemente del 16 al 18 % en peso. Como se ha descrito previamente, se prefieren contenidos de sólidos superiores, pero esto supone incrementar la viscosidad de la solución. Las relaciones superiores de monómero a disolvente usadas en el presente proceso permiten que se consigan contenidos de sólidos más altos que en el pasado y de forma ventajosa también permiten el uso de un medio alifático común tanto para la polimerización como para la bromación.

Como se usa en el presente documento, el término "contenido de sólidos" se refiere al porcentaje en peso del polímero obtenido de acuerdo con la etapa b), es decir, en la polimerización y presente en la solución de caucho.

En la etapa c), los monómeros residuales sin reaccionar se retiran de la solución después de la polimerización, preferentemente usando un proceso de destilación. Los procesos de destilación para separar líquidos de diferentes puntos de ebullición son muy conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, 4th Edition, pp. 8-311, que se incorpora en el presente documento por referencia.

El grado de separación depende mayormente del número de platos usados en la columna. Un nivel aceptable y preferido de monómeros residuales en la solución después de la separación es inferior a 20 partes por millón en peso. Se ha comprobado que son suficientes 40 platos aproximadamente para conseguir este grado de separación. La separación del medio alifático común de los monómeros no es tan crítica y en el proceso de destilación son aceptables contenidos de, por ejemplo, hasta el 10 % en peso de componentes del medio alifático común en la corriente de cabeza. En una realización preferida, el contenido de componentes del medio alifático común en la corriente de cabeza del proceso de destilación es inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 1 % en peso.

Con referencia a la Figura 1, el proceso de la presente invención preferentemente incluye la purificación de los monómeros sin reaccionar separados de la solución de polimerización usando la columna de destilación 60. Para este propósito se puede proporcionar una unidad de purificación 100; de forma alternativa, la purificación puede tener lugar fuera en una unidad de purificación separada. Los monómeros purificados normalmente se vuelven a recircular al proceso y se mezclan con monómeros frescos; no obstante, de manera alternativa se pueden utilizar en un proceso diferente o se pueden vender por separado. Las realizaciones preferidas del proceso incluyen estas etapas de purificación y recirculación opcionales con el fin de conseguir una economía del proceso global ventajosa.

La purificación de monómeros se puede llevar a cabo pasándolos a través de columnas adsorbentes que contienen tamices moleculares adecuados o materiales adsorbentes a base de alúmina. Con el fin de minimizar las interferencias con la reacción de polimerización, la concentración total de agua y sustancias tales como alcoholes y otros oxigenados orgánicos que actúan como venenos de la reacción preferentemente se reducen a 10 partes por millón aproximadamente basado en el peso. La proporción de monómeros que están disponibles para su recirculación depende del grado de conversión obtenido durante el proceso de polimerización. Por ejemplo, tomando una relación de monómero a medio alifático común de 66:34, si el nivel de sólidos en la solución de caucho producido es del 10 %, entonces están disponibles para su devolución a la corriente de recirculación el 85 % de los monómeros. Si el nivel de sólidos se incrementa hasta el 18 %, entonces están disponibles para su recirculación el 73 % de los monómeros.

Después de la retirada de los monómeros residuales sin reaccionar, el polímero de butilo se broma en la etapa d). El

caucho de bromobutilo se produce usando técnicas en fase de solución. La solución de caucho separada que comprende el caucho y el medio alifático común, de aquí en adelante también denominada "cemento" se trata con un agente de bromación, que se regenera al menos parcialmente mediante un agente oxidante.

5 Se puede añadir disolvente suplementario, por ejemplo que comprende medio alifático común fresco, y/o agua a la solución de caucho separada con el fin de formar un cemento que tiene las propiedades deseadas para la bromación.

10 La bromación en el medio alifático común usado durante la etapa de polimerización de forma ventajosa ahorra energía en comparación con los procesos en suspensión convencionales al eliminar la necesidad de separar el polímero del medio de polimerización, y volviéndolo a disolver en un medio diferente para su bromación.

15 Preferentemente, la cantidad de agente de bromación está en el intervalo del 0,1 al 20 % preferentemente del 0,1 al 8 %, más preferentemente del 0,5 % al 4 %, incluso más preferentemente del 0,8 % al 3 %, todavía incluso más preferentemente del 1,2 al 2,5 %, incluso aún más preferentemente del 1,5 % aproximadamente al 2,5 % aproximadamente y lo más preferentemente entre el 1,5 al 2,5 % en peso del caucho.

20 En otra realización, la cantidad de agente de bromación es de 0,2 a 1,2 veces la cantidad molar de dobles enlaces contenidos en el caucho, preferentemente el caucho de butilo, preferentemente de 0,3 a 0,8, más preferentemente de 0,4 a 0,6 veces la cantidad molar.

25 El agente de bromación puede comprender bromo elemental (Br_2), interhalógenos tales como cloruro de bromo (BrCl) y/o sus precursores de organohaluro, por ejemplo, dibromodimetil hidantoína, N-bromo succinimida, o similares. El agente de bromación más preferido es el bromo molecular (Br_2).

30 Cuando la reacción se lleva a cabo con el agente oxidante presente al comienzo de la reacción de bromación, se puede usar bromuro de hidrógeno como fuente de bromo. La fuente de bromo preferida es el bromo molecular (Br_2).

35 Los agentes oxidantes que se ha comprobado que son adecuados para los fines de la presente invención son materiales solubles en agua que contienen oxígeno. Los agentes oxidantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en peróxidos y sustancias que forman peróxido como se ilustra mediante las siguientes sustancias: peróxido de hidrógeno, clorato sódico, bromato sódico, hipoclorito o bromito sódico, oxígeno, óxidos de nitrógeno, ozono, peroxidato de urea, ácidos tales como ácido pertánico, percircónico, percrónico, permolibdico, perwolfrámico, perbórico, perfosfórico, perpirofosfórico, persulfatos, ácido perclórico, perclorato y ácidos periódicos y mezclas de los compuestos anteriormente mencionados.

Dichos agentes oxidantes se pueden usar en combinación con tensioactivos o no. En una realización preferida no se añaden tensioactivos.

40 Los tensioactivos adecuados son, por ejemplo, sales del ácido alquil C_6 - C_{24} o aril C_6 - C_{14} sulfónico, alcoholes grasos y alcoholes grasos etoxilados y materiales similares.

45 Los agentes oxidantes preferidos son el peróxido de hidrógeno y compuestos que forman peróxido de hidrógeno, tales como perácidos e hidróxido sódico, por lo que incluso es más preferido el peróxido de hidrógeno.

Por razones de seguridad, el peróxido de hidrógeno preferentemente se aplica en forma de sus soluciones acuosas, en particular sus soluciones acuosas que comprenden del 25 al 50 % en peso, preferentemente del 28 al 35 % en peso, más preferentemente el 30 % en peso aproximadamente de peróxido de hidrógeno.

50 Se ha comprobado que cuanto menor es el contenido de agua en el cemento, mejor es la utilización de bromo y el rendimiento de la oxidación con el peróxido de hidrógeno.

55 La relación ponderal de peróxido de hidrógeno a agua dentro de la mezcla de reacción por tanto está preferentemente por debajo de 1:100, incluso más preferentemente por debajo de 1:50, y todavía más preferentemente por debajo de 1:10. En una realización de la invención, la cantidad total de agua presente en la reacción se suministrará mediante la adición de la solución de peróxido de hidrógeno.

60 La cantidad de agente oxidante usado de acuerdo con la invención depende de la cantidad y el tipo de agente de bromación usado. Por ejemplo se puede usar de 0,2 a 5 mol aproximadamente de agente oxidante por mol de agente de bromación, preferentemente de 0,5 a 3 mol y más preferentemente de 0,8 a 1,2 mol.

El agente oxidante se puede introducir en la zona de reacción al comienzo de la reacción de bromación, se puede añadir antes, simultáneamente o después de la adición del agente de bromación.

65 En una realización preferida, el agente oxidante se añade antes del agente de bromación para permitir su dispersión a través del medio de reacción o el agente oxidante se añade simultáneamente o antes del agente de bromación.

En otra realización, el agente oxidante no se añade a la mezcla de reacción hasta que no se haya consumido al menos el 50 % aproximadamente del agente de bromación en la reacción de bromación.

- 5 El proceso de bromación se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 0 °C y 90 °C, preferentemente entre 20 °C y 80 °C, y el tiempo de reacción puede ser, por ejemplo, de 1 minuto a 1 hora, preferentemente entre 1 a 30 minutos. La presión del reactor de bromación puede ser de 0,8 a 10 bar.

10 La cantidad de bromación durante este procedimiento se puede controlar de manera que el polímero final tenga las cantidades preferidas de bromo descritas anteriormente. El modo específico de conectar el halógeno al polímero no está restringido en particular y los expertos en la materia reconocerán que se pueden usar otros modos distintos de los descritos anteriormente mientras se consigan los beneficios de la invención. Para detalles adicionales y realizaciones alternativas de procesos de bromación en fase de solución, véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (5ª edición completamente revisada, Volumen A231 Editors Elvers, y col.) y/o "Rubber Technology" (Third Edition) de Maurice Morton, capítulo 10 (Van Nostrand Reinhold Company© 1987), en particular las páginas 297-300, que se incorporan en el presente documento por referencia.

15 Después de completar la reacción de bromación, el polímero se puede recubrir mediante métodos convencionales, por ejemplo, neutralización con sosa cáustica diluida, lavado con agua y retirada del disolvente tal como mediante arrastre por vapor o precipitación usando un alcohol inferior tal como de isopropanol, seguido de secado. Se pueden mezclar adyuvantes de procesamiento y antioxidantes con el producto polimérico bromado antes o después del arrastre por vapor del disolvente.

20 El caucho bromado se puede curar en una etapa adicional. La curación de cauchos bromados es muy conocida.

25 Los sistemas de curación adecuados para su uso con el presente producto son aquellos ya conocidos en la técnica para su utilización con cauchos bromados, en particular, cauchos de bromobutilo y generalmente incluyen sistemas de curación comerciales tales como sistemas de curación de azufre, de resina y de peróxido.

30 Los cauchos bromados y los cauchos bromados curados que se pueden obtener usando el proceso de acuerdo con la invención se pueden usar como parte de un neumático que incluye, pero no está limitado a un revestimiento interior, la banda de rodadura, el flanco, un adhesivo, como parte de un elastómero termoplástico, calzado, membranas de almacenamiento, ropa de protección, tapones farmacéuticos, revestimientos y recubrimientos de barrera.

35

Ejemplos

Ejemplo 1 – Polimerización y destilación

40 Los elementos clave del proceso descrito en la Figura 1 se han realizado a escala piloto con reactores de una capacidad total de 2 l funcionando en modo continuo. Las alimentaciones de los reactores eran 3,87 kg/h de isobuteno, 0,09 kg/h de isopreno y 2,0 kg/h de hexano dando una relación en masa de monómero/hexano de 66:34. La temperatura de reacción usada fue de -65 °C y se produjo una solución que tiene un contenido de sólidos del 16 % en peso. Este material tenía un peso molecular ponderado medio de 440 kg/mol aproximadamente y un contenido de isopreno del 1,7 % molar aproximadamente. La solución procedente de los reactores se introdujo en una columna de destilación con 40 platos y se llevó a cabo la separación de los monómeros a partir de la solución de caucho. La solución se calentó previamente a 42 °C y se usó un calderín en la parte inferior de la columna para mantener una temperatura inferior de 113 °C. Se usó un condensador de reflujo para devolver parte de la corriente de cabeza a la parte superior de la columna manteniendo una temperatura allí de 36 °C. La separación conseguida en la columna dejó menos de 10 ppm de monómero de isopreno residual en la solución de caucho separada y el 1,2 % de hexano en la corriente de monómero de cabeza. Los monómeros separados se purificaron, y se volvieron a introducir en el reactor de polimerización en solución. La solución de caucho separada en el disolvente hexano fue tal que se pudo conseguir la bromación por medios convencionales con la adición de disolvente hexano suplementario.

55 Ejemplo 2 – Halogenación

La solución de caucho separada del Ejemplo 2 se sometió a halogenación usando un equipo de bromación a escala piloto. Se añadió disolvente suplementario en una cantidad del 10 % a la solución de caucho separada con el fin de reducir la viscosidad. Para simular las condiciones variables de una planta, se añadió agua suplementaria (si fuera necesario) a la solución y se dejó dispersar a lo largo del medio de reacción. Se introdujo el 30 % en peso de peróxido de hidrógeno en agua (a una relación molar de 1:1 con bromo a añadir) en esta solución y la mezcla resultante se agitó a 50 °C durante hasta 2 minutos antes de la adición de bromo. La cantidad de bromo añadida fue de 24 kg por tonelada de caucho base (65 % de la cantidad estándar de bromación no recuperada). Después de un período de reacción de hasta 30 minutos, se añadió una solución cáustica a la mezcla de reacción para neutralizar cualquier bromuro de hidrógeno residual, bromo y peróxido de hidrógeno. El cemento neutralizado se enjuagó con agua en una relación de masa de 1:1. Se dispersaron antioxidantes (Irganox), estabilizantes (Paraplex) y estearato

65

de calcio en el cemento antes de usar inyección de vapor para retirar el disolvente residual. El polímero resultante se secó usando un rodillo caliente hasta que se consiguió una pérdida de masa inferior al 0,1 %, y se analizó usando RMN de protones para determinar la microestructura. Los resultados de RMN están tabulados a continuación, clasificados por diferentes concentraciones de agua. Los valores se proporcionan en % molar.

5

Experimento	Contenido de agua [% en peso]	Productos químicos añadidos	% de CH ₂ -Br (±0,01)	% de exo-CH ₂ -Br (±0,02)	% de Br trans endo (±0,02)	Bromo funcional total
2a	10,0	65 % Br ₂ , 1,0 mol equiv. de H ₂ O ₂	0,02	0,51	0,04	0,57
2b	5,0	65 % Br ₂ , 1,0 mol equiv. de H ₂ O ₂	0,03	0,69	0,03	0,75
2c	2,5	65 % Br ₂ , 1,0 mol equiv. de H ₂ O ₂	0,04	0,74	0,07	0,85
2d	1,0	65 % Br ₂ , 1,0 mol equiv. de H ₂ O ₂	0,06	0,79	0,07	0,92
2e (para su comparación)	10,0	100 % Br ₂ sin H ₂ O ₂	0,07	0,8	0,07	0,94

Ejemplo 3 – Polimerización con monómeros reciclados y medio alifático común reciclado

10 El proceso del Ejemplo 2 se llevó a cabo con una corriente de cabeza purificada aumentada con la adición de un medio alifático común reciclado obtenido del secado y finalización de caucho de butilo bromado. A continuación el reactor se puso en marcha y se produjo una solución de caucho que es comparable con la solución de caucho descrita en el Ejemplo 2.

Ejemplo 4 – Polimerización con monómeros reciclados y disolvente reciclado

15 El proceso del Ejemplo 3 se llevó a cabo usando hexano técnico disponible en el mercado como medio alifático común. El hexano técnico consistía en

- 20 • el 2 % en peso de butanos y pentanos que tienen un punto de ebullición por debajo de 45 °C a una presión de 1013 hPa,
- el 97,5 % de pentanos y hexanos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa,
- el 0,5 % de hexanos, heptanos y octanos que tienen un punto de ebullición por encima de 80 °C a una presión de 1013 hPa.

25 El catalizador organometálico, sesquicloruro de etilaluminio, se disolvió en el hexano técnico y se activó con trazas de agua.

30 Elementos clave del proceso descrito en la Figura 1 se llevaron a cabo a escala piloto con reactores de una capacidad total de 2 l trabajando en modo continuo. Las alimentaciones de los reactores eran monómeros frescos (0,874 kg/h de isobuteno y 0,0204 kg/h de isopreno), 3160 kg/h de monómero reciclado procedente de la recuperación y 1,9 kg/hora de hexano técnico que da una relación de masa de monómero/hexano de 68:32. Durante este experimento la relación de masa de monómero/medio alifático común se modificó de 50:50 a 74:26. La temperatura de reacción usada fue de -65 °C aproximadamente y así se produjo una solución con el 15 % en peso de polímero. Este material tenía un peso molecular ponderado medio de 475 kg/mol aproximadamente y un contenido de isopreno del 1,75 % molar aproximadamente. La solución procedente de los reactores se introdujo en una columna de destilación con 40 platos y se llevó a cabo la separación de los monómeros de la solución de caucho. La solución se calentó previamente a 42 °C y se usó un calderín en la parte inferior de la columna para mantener una temperatura inferior de 113 °C. Se usó un condensador de reflujo para devolver parte de la corriente de cabeza a la parte superior de la columna manteniendo una temperatura allí de 36 °C. La separación conseguida en la columna dejó menos de 10 ppm de monómero de isopreno residual en la solución de caucho separada y el 0,35 % de hexano en la corriente de monómero de cabeza. Los monómeros separados se purificaron, y se volvieron a introducir en el reactor de polimerización en solución.

45 La solución de caucho separada se sometió a halogenación usando un equipo de bromación a escala piloto. Se añadió hexano técnico suplementario al 10 % a la solución de caucho separada y se llevó a cabo la bromación usando bromo elemental. Así, se produjo un polímero de butilo bromado que contiene el 1,8 % de bromo. A continuación la solución de caucho de bromobutilo se finalizó usando técnicas de secado y acabado convencionales.

5 En un experimento diferente, se preparó la solución de bromación como anteriormente, pero que incluye la solución de peróxido de hidrógeno. Se usó bromo elemental (en una relación molar de 1:1 con peróxido de hidrógeno) en cantidades del 65 % del valor típico para crear un polímero de butilo bromado comparable que contiene el 1,8 % de bromo. Para finalizar el producto se usaron técnicas convencionales.

10 Lo anterior describe únicamente ciertas realizaciones preferidas y otras características y aspectos de la invención serán evidentes para los expertos en la materia. Las variantes o equivalentes de los elementos descritos que funcionan de la misma forma se pueden sustituir sin afectar la manera en que opera la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de cauchos bromados que comprende al menos las etapas de:
 - 5 a) proporcionar un medio de reacción que comprende
 - un medio alifático común que comprende al menos el 50 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa, y
 - una mezcla monomérica que comprende al menos un monómero de isoolefina, al menos un monómero de multiolefina y ningún monómero copolimerizable o al menos uno
 - 10 en una relación en masa de mezcla monomérica a medio alifático común de 40:60 a 99:1,
 - b) polimerizar la mezcla monomérica dentro del medio de reacción para formar una solución de caucho que comprende un polímero de caucho que está disuelto al menos un 70 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso e incluso más preferentemente al menos un 95 % en peso en el medio que comprende el medio alifático común y monómeros residuales de la mezcla monomérica;
 - 15 c) separar los monómeros residuales de la mezcla monomérica a partir de la solución de caucho para formar una solución de caucho separada que comprende el caucho y el medio alifático común,
 - 20 d) bromar el caucho en la solución de caucho separada usando un agente de bromación que se regenera al menos parcialmente mediante un agente oxidante.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el caucho es un caucho de butilo.
- 25 3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la mezcla de monómeros comprende en el intervalo del 80,0 % al 99,9 % en peso al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 0,1 % al 20,0 % en peso al menos un monómero de multiolefina.
- 30 4. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero de isoolefina es isobuteno y el monómero de multiolefina es isopreno.
5. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el medio alifático común comprende al menos el 80 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa.
- 35 6. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el medio alifático común tiene un contenido de hidrocarburos alifáticos cíclicos inferior al 25 % en peso.
7. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el medio alifático común tiene un contenido de ciclohexano inferior al 2,5 % en peso.
- 40 8. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la temperatura del proceso de la etapa b) está en el intervalo de -100 °C a -40 °C.
- 45 9. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, en el que el peso molecular ponderado medio del caucho de butilo medido antes de la bromación está en el intervalo de 200 a 1000 kg/mol.
10. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor de polimerización, y en el que la viscosidad de la solución en el momento de la descarga del reactor de polimerización es inferior a 2000 cP.
- 50 11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el contenido de sólidos de la solución de caucho obtenida después de la etapa b) está en el intervalo del 3 % al 25 %.
- 55 12. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se usa bromo molecular como agente de bromación.
13. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la cantidad de agente de bromación usado está en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso del caucho.
- 60 14. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en peróxidos y sustancias que forman peróxido.
- 65 15. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que los agentes oxidantes se usan en combinación con tensioactivos.

ES 2 492 521 T3

16. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
- 5 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la relación ponderal de peróxido de hidrógeno a agua dentro de la mezcla de reacción está por debajo de 1:100.
18. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la cantidad de agente oxidante usado está entre 0,2 y 5 mol de agente oxidante por mol de agente de bromación.
- 10 19. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el agente oxidante se añade simultáneamente o antes de que se añada el agente de bromación.
- 15 20. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19, en donde el proceso además comprende la curación del caucho bromado obtenido en la etapa d).

Figura 1

