(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 565 306**

(51) Int. Cl.:

C08F 12/08 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08J 9/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012** **E 12799578 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016** **EP 2794685**

(54) Título: **Procedimiento para preparar poliestireno que tiene un elevado caudal en estado fundido**

(30) Prioridad:

20.12.2011 GB 201122017

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.04.2016

(73) Titular/es:

STYRON EUROPE GMBH (100.0%)
Zugerstrasse 231
8810 Horgen, CH

(72) Inventor/es:

BOUQUET, GILBERT;
REIFERT, ULRICH y
HERMANS, NICOLAAS M.A.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 565 306 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar poliestireno que tiene un elevado caudal en estado fundido

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar poliestireno que tiene un elevado caudal en estado fundido. Más particularmente, se refiere a este procedimiento en el que se produce un poliestireno de elevado caudal en estado fundido polimerizando estireno sin tener que combinar una o más fracciones de poliestireno previamente formadas.

La patente de EE.UU 5.650.106 describe la producción de una espuma de poliestireno fundiendo un poliestireno específico, incorporando en el mismo un agente de expansión y enfriando seguidamente el gel resultante y extruyendo a través de una matriz para formar la espuma. El poliestireno específico tiene un peso molecular medio ponderal de 100.000 a 250.000, un índice de polidispersidad de 2-10 y un caudal en estado fundido de 15-60 g/10 minutos (medido según la norma ASTM 1238 a 200ºC con una carga de 5 kg). El uso de un poliestireno que tiene estas características hace que la caída de presión durante la extrusión se reduzca significativamente y puede ser usado para formar una espuma de baja densidad con una elevada sección transversal. El poliestireno específico se produce alimentando una solución de un poliestireno de peso molecular elevado previamente preparado en un reactor en el que se produce un poliestireno de peso intermedio polimerizando estireno como se describe en la patente de EE.UU. 4.585.825. Este procedimiento es desventajoso porque requiere una etapa de combinación y/o una etapa de disolución de una fracción de poliestireno previamente formada que añade costes. Adicionalmente, estas etapas pueden conducir a efectos secundarios no deseables como la decoloración o la formación de cadenas de poliestireno de bajo peso molecular no deseadas. Ninguna de estas patentes de EE.UU. expone el modo de preparar poliestireno que tenga un caudal en estado fundido relativamente elevado de 40 g/10 minutos o más polimerizando estireno sin necesidad de condenar una fracción de poliestireno previamente formada en el estireno a medida que se polimeriza.

En esta memoria descriptiva:

(i) los volúmenes de caudal en estado fundido se miden de acuerdo con la norma ASTM 1238 a 200ºC y con una carga de 5 kg;

(ii) el peso molecular medio ponderal (Mp), peso molecular medio numérico (Mn) y peso molecular medio Z (Mz) se determinan todos por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC) usando patrones de poliestireno de peso molecular estrecho y tetrahidrofurano como disolvente. Se usa un software integrador estándar junto con un detector UV. La polidispersidad de una fracción de poliestireno corresponde a Mp/ Mn. Todos los pesos moleculares mencionados en la presente memoria descriptiva están expresados en g/mol; y

(iii) el término “poliestireno” abarca tanto homopolímeros de estireno como copolímeros de estireno que consisten en al menos 50% en moles de unidades repetidas de estireno junto con uno o más monómeros copolimerizables. Los comonómeros preferidos incluyen monómeros de nitrilo insaturados como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y fumaronitrilo; monómeros de (met)acrilato como metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo; haluros de vinilo como cloruro de vinilo y bromuro de vinilo; haluros de vinilideno como cloruro de vinilideno y bromuro de vinilideno; ésteres vinílicos como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica y sus anhídridos o derivados como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico y maleatos o fumaratos de dialquilo (como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo y los correspondientes fumaratos) y N-aril-maleimidas como N-fenil-maleimida.

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un poliestireno que tiene un Mp en el intervalo de 120.000-160.000, una polidispersidad en el intervalo de 4-6 y un caudal en estado fundido de al menos 4 g/10 minutos alimentando estireno en un sistema de reacción a través del cual el estireno pasa como un componente de una mezcla de reacción a medida que es polimerizado, incluyendo el sistema de reacción una zona de reacción inicial y una zona de reacción en dirección descendente, que comprende las etapas de:

polimerizar estireno en la zona de reacción inicial para formar un poliestireno que tiene un Mp de más de 300.000 y una polidispersidad en el intervalo de 1,5-2,5, siendo polimerizado ahí un 10-30% p del estireno alimentado a la zona de reacción inicial;

polimerizar el estireno restante en la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente, siendo mezclado un agente de transferencia de cadenas con la mezcla de reacción al comienzo de esta zona de reacción y, opcionalmente, en uno o más lugares adicionales en esta zona de reacción.

El procedimiento del primer aspecto anteriormente produce una fracción de poliestireno de peso molecular relativamente elevado en la zona de reacción inicial. La introducción del agente de transferencia de cadenas en la zona de reacción en dirección descendente da lugar a la producción de una fracción de poliestireno de peso molecular inferior en esta zona de reacción en presencia de la fracción de peso molecular elevado previamente producida, de forma que el producto de poliestireno del procedimiento en su conjunto tiene un peso molecular medio ponderal, polidispersidad y caudal en estado fundido dentro de los intervalos buscados.

Preferentemente, la temperatura en la mezcla de reacción en la zona de reacción inicial es de 120-135ºC y la temperatura de la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente es de 136-190ºC.

Preferentemente, la concentración acumulada del agente de transferencia de cadenas en la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente es de 3.000-6.000 ppm.

Preferentemente, la alimentación de estireno alimentada a la zona de reacción inicial comprende 2-8% en peso de un disolvente orgánico como etil-benceno.

La zona de reacción en dirección descendente puede incluir múltiples sub-zonas que incluyen una zona Z1 en la que el agente de transferencia de cadenas es añadida a la mezcla de reacción y en la que la temperatura de la mezcla de reacción es de 136-158ºC y una zona Z2 en dirección descendente de Z1 en la que no es añadido ningún agente de transferencia de cadenas y en la que la temperatura de la mezcla de reacción es de 159-190ºC.

Al final de la zona de reacción en dirección descendente, se puede separar de la mezcla de reacción un poliestireno que tiene un Mp en el intervalo de 120.000-160.000, una polidispersidad en el intervalo de 4-6 y un caudal en estado fundido de al menos 40g/ 10 minutos. Al final una parte del resto de la mezcla de reacción puede ser reciclada usándola para preparar alimentación para la zona de reacción inicial. Este resto está compuesto principalmente por estireno sin reaccionar y disolvente orgánico. Normalmente un 15-30% en peso de la mezcla de reacción que existe en la zona de reacción en dirección descendente puede ser reciclado de esta forma.

Es preferido que no se añada ningún agente de transferencia de cadenas a la zona de reacción inicial a parte de cualquier agente de transferencia de cadenas residual presente en la alimentación preparada a partir de la fracción de la mezcla de reacción reciclada de la zona de reacción en dirección descendente.

Preferentemente, el poliestireno producido mediante el primer aspecto de la presente invención tiene un peso molecular medio numérico de 28.000-38.000 g/mol.

Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar gránulos de poliestireno expansible que comprende las etapas de:

(i) preparar poliestireno según el primer aspecto anterior que incluye separarlo de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción en dirección descendente,

(ii) alimentar el poliestireno separado de la mezcla de reacción, mientras todavía está fundido, a un extrusor en el que es mezclado con un agente de expansión y la mezcla es extruida, y

(iii) cortar la mezcla extruida de poliestireno y agente de expansión en forma de gránulos de poliestireno.

Según un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar un tablero de espuma de poliestireno que comprende las etapas de:

(i) preparar poliestireno según el primer aspecto anteriormente que incluye separarlo de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción en dirección descendente,

(ii) alimentar el poliestireno separado de la mezcla de reacción, mientras todavía está fundido, a un extrusor en el que es mezclado con un agente de expansión, y

(iii) extruir la mezcla de poliestireno y agente de expansión para fabricar el tablero de espuma de poliestireno.

Según un aspecto preferido adicional, el poliestireno que ha sido separado de la mezcla de reacción es granulada.

Según un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar gránulos de poliestireno expansible que comprende las etapas de:

(i) preparar gránulos de poliestireno según el párrafo precedente,

(ii) alimentar los gránulos de poliestireno a un extrusor en el que se mezclan con un agente de expansión y se extruye la mezcla, y

(iii) cortar la mezcla extruida de poliestireno y agente de expansión en forma de gránulos de poliestireno.

Según un quinto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar un tablero de espuma de poliestireno que comprende:

(i) preparar gránulos de poliestireno según el último párrafo,

(ii) alimentar los gránulos de poliestireno a un extrusor en el que se mezclan con un agente de expansión, y

(iii) extruir la mezcla de poliestireno y agente de expansión para fabricar el tablero de espuma de poliestireno.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar poliestireno que tiene un peso molecular medio ponderal (Mp) en el intervalo de 120.000-160.000, una polidispersidad en el intervalo de 4-6 y un caudal en estado fundido de al menos 40 g/10 minutos. Preferentemente, el poliestireno tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 140.000-150.000. Preferentemente, el poliestireno tiene una polidispersidad en el intervalo de 4,5-5,5. Preferentemente, el poliestireno tiene un caudal en estado fundido de al menos 45 g/minutos. El poliestireno es producido polimerizando estireno y, opcionalmente uno o más de otros monómeros insaturados polimerizables. Estos monómeros se pueden seleccionar entre monómeros de nitrilo insaturados (como acrilonitrilo, metacrilonitrilo y fumaronitrilo), un monómero basado en (met)acrilato (como metacrilato de metilo o acrilato de n-butilo), haluros de vinilo (como cloruro de vinilo y bromuro de vinilo), haluros de vinilideno (como cloruro de vinilideno y bromuro de vinilideno), ésteres vinílicos (como acetato de vinilo y propionato de vinilo), ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica y sus anhídridos o derivados (como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico y maleatos o fumaratos de dialquilo (como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo y los correspondientes fumaratos)) y una N-aril-maleimida (como N-fenil-maleimida). Si el estireno es polimerizado en presencia de estos otros monómeros, entonces estos otros monómeros deben constituir no más de 50% en moles de unidades repetidas en el producto de poliestireno. Preferentemente, el poliestireno comprende al menos 80% en moles de unidades de estireno, más preferentemente al menos 95% en moles de unidades de estireno y, lo más preferentemente, el poliestireno es un homopolímero de estireno.

Según el procedimiento del primer aspecto de la presente invención, el estireno y, opcionalmente, otros monómeros insaturados polimerizables, son alimentados a un sistema de reacción a través del cual pasa el estireno como un componente de una mezcla de reacción que comprende estireno, poliestireno y, opcionalmente, un disolvente orgánico a medida que se polimeriza el estireno. El sistema de reacción incluye una zona de reacción inicial y zona de reacción en dirección descendente.

En la zona de reacción inicial, el estireno es polimerizado para formar poliestireno que tiene un Mp de más de 300.000, más preferentemente más de 340.000. El oliestireno formado en la zona de reacción inicial tiene una polidispersidad en el intervalo 1,5-2,5, más preferentemente 1,6-2,3 y, lo más preferentemente, 1,75-1,85. Preferentemente, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción inicial es de 30-120 minutos, más preferentemente 50-90 minutos y, lo más preferentemente, 60-80 minutos.

Del estireno que es alimentado a la zona de reacción inicial, un 10-30% p, preferentemente 15-25% p, es polimerizado en la misma. El estireno sin reaccionar (que constituye 70-90% p del estireno alimentado a la zona de reacción inicial) es alimentado, junto con el poliestireno formado en la zona de reacción inicial, como la mezcla de reacción para la zona de reacción en dirección descendente. Preferentemente al menos un 50% p, más preferentemente al menos 75% p y, lo más preferentemente, al menos un 90% p de estireno alimentado a la zona de reacción en dirección descendente es polimerizado en la misma.

La zona de reacción inicial puede adoptar un cierto número de formas. En primer lugar puede ser un reactor único aislado cuya producción es alimentada a un segundo reactor que constituye una parte o la totalidad de la zona de reacción en dirección descendente. Alternativamente, la zona de reacción inicial puede ser simplemente la parte inicial de un reactor unitario en el que no hay separación física o contornos entre la zona de reacción inicial y la zona de reacción en dirección descendente. Como una alternativa adicional, la zona de reacción inicial puede estar formada a partir de dos reactores separados paralelos en los cuales el estireno es polimerizado y cuyas producciones se combinan y alimentan a un tercer reactor que constituye una parte o la totalidad de la zona de reacción en dirección descendente.

En general, se emplea ventajosamente una técnica de polimerización en masa continua en el método de la presente invención para preparar el poliestireno buscado. Preferentemente, la polimerización se realiza en uno o más reactores de tipo de flujo estratificado o denominado “flujo pistón”, sustancialmente lineales, como se describe en el documento US-A-2727884 o, alternativamente, en un reactor de depósito agitado en el que los contenidos del reactor son esencialmente uniformes a través del mismo, en el que el reactor de depósito agitado es generalmente empleado en combinación con uno o más reactores de tipo de flujo pistón. Alternativamente, puede ser usado un ajuste de reactor paralelo como se expone en el documento EP-A-0412801.

La temperatura de reacción en la zona de reacción inicial está preferentemente en el intervalo de 125-135ºC, más preferentemente 122-133ºC. La zona de reacción inicial puede estar dividida en sí misma en un cierto número de sub-zonas de reacción de temperatura creciente. Por tanto, la zona de reacción inicial puede tener una primera sub-zona en la que la temperatura de la mezcla de reacción es de aproximadamente 122ºC, una segunda sub-zona en la que la temperatura de la mezcla de reacción es de aproximadamente 128ºC y una tercera sub-zona final en la que la temperatura de la mezcla de reacción es de aproximadamente 133ºC. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en cada una de estas tres sub-zonas es preferentemente de 10-40 minutos, más preferentemente 17-30 minutos y, lo más preferentemente, 20-27 minutos. Puede estar presente un agitador en la forma, por ejemplo, de una paleta agitadora en el reactor formando la zona de reacción inicial para asegurar una buena transferencia de calor a través de la mezcla de reacción.

El estireno y los monómeros copolimerizables opcionales se alimenta(n) a la zona de reacción inicial disuelto(s) en un disolvente orgánico adecuado como etil-benceno. Preferentemente, la solución consiste en 2-8% en peso de

disolvente orgánico y 92-98% en peso de monómeros polimerizables disueltos en el disolvente orgánico. Puede ser alimentada también una pequeña cantidad como 5-500 ppm (basada en la cantidad de la alimentación que comprende estireno y disolvente alimentados a la zona de reacción inicial por tiempo unitario), más preferentemente 10-100 ppm, de un iniciador de polimerización por radicales libres adecuado a la zona de reacción inicial. Ejemplos de iniciadores por radicales libres adecuados incluyen iniciadores de peróxidos como per-ésteres (por ejemplo, peroxibenzoato de butilo terciario y peroxiacetato de butilo terciario), peróxido de dibezoilo, peróxido de dilauroilo, 1,1-bis-butilo terciario-peroxiciclohexano, 1,1-bis-butilo terciario-peroxi-3,3,5-trimetil-ciclohexano y peróxido de di-cumilo.

La mezcla de reacción que resulta de la zona de reacción inicial es seguidamente sometida a una polimerización adicional en la zona de reacción en dirección descendente, al comienzo de la cual un agente de transferencia de cadenas es mezclado en la mezcla de reacción. Es posible que se mezclen cantidades adicionales de agente de transferencia de cadenas en la mezcla de reacción en uno o más lugares adicionales en la zona de reacción en dirección descendente. En el caso de que la zona de reacción en dirección descendente y al menos una parte de la zona de reacción inicial se lleven a cabo en un mismo reactor (un reactor unitario), entonces puede que no haya contornos físicos entre estas dos zonas, correspondiendo el contorno simplemente a la ubicación del conducto de entrada a través del cual es alimentado en primer lugar agente de transferencia de cadenas al reactor unitario. En una realización diferente, las zonas de reacción inicial y de reacción en dirección descendente están proporcionadas en reactores separados de forma que la salida del primer reactor que proporciona la zona de reacción inicial está conectada a la entrada del segundo reactor que proporciona al menos la primera parte de la zona de reacción en dirección descendente.

El agente de transferencia de cadenas puede ser un agente de transferencia de cadenas monofuncional, un agente de transferencia de cadenas polifuncional o una mezcla de estos agentes. Preferentemente, el agente de transferencia de cadenas es un compuesto de mercaptano. Ejemplos de mercaptanos útiles incluyen n-octil-mercaptano, p-octil-mercaptano, n-dodecil-mercaptano, t-dodecil-mercaptano, tridecil-mercaptano, tetradecil-mercaptano y hexadecil-mercaptano.

La mezcla del agente de transferencia de cadenas con la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente da lugar a cadenas de poliestireno que se producen teniendo una longitud significativamente más corta que las producidas en la zona de reacción inicial. Se añade suficiente agente de transferencia de cadenas a la zona de reacción en dirección descendente de forma que su concentración acumulada en la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente sea de 3.000-6.000 ppm. Esta concentración acumulada de agente de transferencia de cadenas corresponde a la suma de las cantidades en peso de agente de transferencia de cadenas añadido al reactor en dirección descendente basadas en el peso de la alimentación que se alimenta a la zona de reacción inicial por tiempo unitario. Por ejemplo, se mezcla suficiente agente de transferencia de cadenas con la mezcla de reacción al comienzo de la zona de reacción en dirección descendente de forma que la mezcla de reacción al comienzo de esta zona comprenda 100-1.000 ppm del agente de transferencia de cadenas. Seguidamente se añaden cantidades adicionales de agente de transferencia de cadenas en uno o más lugares adicionales en la zona de reacción en dirección descendente. Por ejemplo, puede ser añadido suficiente agente de transferencia de cadenas con la mezcla de reacción en un lugar en dirección descendente de forma que la mezcla de reacción comprenda 4.000-4.900 ppm de agente de transferencia de cadenas alrededor de ese lugar. Preferentemente, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción inicial es de 60-180 minutos, más preferentemente 90-150 minutos y, lo más preferentemente, 100-120 minutos.

La zona de reacción en dirección descendente puede adoptar un cierto número de formas diferentes. En una realización, la zona de reacción en dirección descendente puede ser un único reactor separado en dirección descendente de un primer reactor que constituye la zona de reacción inicial. En otra realización, la zona de reacción inicial y la zona de reacción en dirección descendente son continuas y forman conjuntamente un único reactor unitario.

Todavía, en otra realización, la zona de reacción en dirección descendente está formada a partir de dos reactores conectados en serie, de los que el primer reactor está dirección descendente de un reactor inicial que constituye la zona de reacción inicial. En este caso, el primer reactor de la zona de reacción en dirección descendente proporciona una primera zona Z1 en la que es añadido el agente de transferencia de cadenas a la mezcla de reacción y en la que la temperatura de reacción se controla para que sea de 136-158ºC. El segundo reactor proporciona una segunda zona Z2 en dirección descendente de Z1 en la que no se añade ningún agente de transferencia de cadenas y en la que la temperatura de mezcla de reacción es de 159-190ºC. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en Z1 es preferentemente de 30-90 minutos, más preferentemente 45-75 minutos y, lo más preferentemente, 50-60 minutos. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en Z2 es preferentemente de 30-90 minutos, más preferentemente 45-75 minutos y, lo más preferentemente, 50-60 minutos. En esta realización, la zona Z1 puede incluir en sí misma un cierto número de sub-zonas cuyas temperaturas aumentan en la dirección descendente. Por tanto, por ejemplo, puede estar dividida en tres de estas sub-zonas con temperaturas respectivas de la mezcla de reacción de 140ºC, 148ºC y 154ºC. En este caso, pueden ser añadidas 200-1.000 ppm del agente de transferencia de cadenas a la primera de estas tres sub-zonas y pueden ser añadidas 3.000-4.800 ppm de agente de transferencia de cadenas a la segunda de estas sub-zonas. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en cada una de estas tres sub-zonas es preferentemente de 10-30 minutos, más

preferentemente 15-25 minutos y, lo más preferentemente, 17-20 minutos. Puede estar presente un agitador en la forma, por ejemplo, de una paleta agitadora en el reactor o reactores que forman la zona de reacción en dirección descendente, con el fin de asegurar una buena transferencia de calor a través de la mezcla de reacción y una mezcla eficaz del agente de transferencia de cadenas en la mezcla de reacción.

El reactor que constituye la zona Z2 puede incluir en sí mismo un cierto número de sub-zonas cuyas temperaturas aumentan en la dirección descendente. Por tanto, por ejemplo, se puede dividir en tres de estas sub-zonas con temperaturas respectivas de la mezcla de reacción de 164ºC, 172ºC y 180ºC. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en cada una de estas tres sub-zonas es preferentemente de 10-30 minutos, más preferentemente 15-25 minutos y, lo más preferentemente, 17-20 minutos.

La mezcla de reacción al final de la zona de reacción en dirección descendente se puede separar en un producto de poliestireno que tiene Mp en el intervalo de 120.000-160.000, una polidispersidad en el intervalo de 4-6 y un caudal en estado fundido de al menos 40 g/10 minutos y una fracción restante que comprende principalmente disolvente y estireno sin reaccionar. Esta fracción restante puede ser reciclada y usada para constituir una alimentación de nueva aportación para ser alimentada a la zona de reacción inicial. Esta fracción reciclada constituye aproximadamente 15-30% en peso del peso total de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción en dirección descendente. El producto de poliestireno se separa preferentemente de la fracción restante por medio de un sistema de desvolatilización en el que la mezcla de reacción de la zona de reacción en dirección descendente es introducida en una cámara de desvolatilización y seguidamente el monómero y otros componentes volátiles como el disolvente son evaporados súbitamente a una temperatura elevada, por ejemplo, de 200-300ºC bajo vacío y son separados de la cámara. Lo que permanece en la cámara es el producto de poliestireno buscado que puede ser recuperado en forma de una masa fundida.

Se prefiere que no se añada agente de transferencia de cadenas a la zona de reacción inicial aparte de cualquier agente de transferencia de cadenas presente en el material reciclado. Como consecuencia, la concentración de agente de transferencia de cadenas en la zona de reacción inicial debe ser de menos de 100 ppm, preferentemente menos de 10 ppm y, lo más preferentemente, menos 1 ppm. La minimización de la cantidad de agente de transferencia de cadenas en la zona de reacción inicial asegura que el poliestireno formado allí tiene un peso molecular medio ponderal relativamente elevado de más de 300.000. Si está presente una concentración demasiado elevada de agente de transferencia de cadenas en la zona de reacción inicial, entonces esto reduce desventajosamente el peso molecular del poliestireno allí formado.

El producto de poliestireno producido mediante el procedimiento del primer aspecto de la presente invención tiene preferentemente un peso molecular medio numérico de 28.000-38.000.

El poliestireno que es producido mediante el primer aspecto anteriormente tiene un cierto número de usos finales. En primer lugar, puede ser formado en forma de gránulos de poliestireno expansible alimentando poliestireno separado de la mezcla de reacción, mientras está todavía fundido, en un extrusor en el que se mezcla con un agente de expansión como pentano o dióxido de carbono y seguidamente es extruido. La mezcla extruida de poliestireno y agente de expansión es seguidamente cortada en forma de gránulos de poliestireno.

Alternativamente, el poliestireno puede ser usado para fabricar un tablero de espuma de poliestireno alimentándolo, mientras está todavía fundido, en un extrusor en el que es mezclado con agente de expansión como pentano o dióxido de carbono. La mezcla de poliestireno y agente de expansión es seguidamente extruida para fabricar el tablero de espuma de poliestireno.

Alternativamente, el poliestireno fundido separado de la mezcla de reacción puede ser granulado usando técnicas que son convencionales en este campo. Los gránulos resultantes pueden ser conformados como gránulos de poliestireno expansible alimentándolos a un extrusor en el que son mezclados con un agente de expansión como pentano o dióxido de carbono y seguidamente son extruidos. La mezcla extruida es cortada seguidamente en forma de gránulos de poliestireno. Otro uso de los gránulos es en la fabricación de un tablero de espuma de poliestireno. Este tablero puede ser producido alimentando los gránulos en un extrusor en el que se mezclan con un agente de expansión como pentano o dióxido de carbono y extruyendo seguidamente la mezcla para fabricar el tablero de espuma de poliestireno.

Una realización específica del primer aspecto de la presente invención se describirá seguidamente como un ejemplo haciendo referencia a la Figura 1 que ilustra esquemáticamente un aparato adecuado para preparar poliestireno según este aspecto. Este ejemplo no está previsto que limite el alcance de la presente invención en modo alguno.

Ejemplo

El aparato esquemáticamente ilustrado en la Figura 1 se usó para preparar un poliestireno de elevado caudal en estado fundido. El aparato comprendía una zona de reacción inicial 100 y una zona de reacción en dirección descendente 200. La zona de reacción inicial está provista con un reactor de flujo pistón 101. Se añadió la alimentación continuamente a través del conducto de entrada 110 en el reactor 111. Se añadió continuamente iniciador de la polimerización al reactor 101 a través del conducto de entrada 111. La producción del reactor 101 extraída a través del conducto de salida 130 fue seguidamente alimentada a través del conducto de entrada 210 a

un primer reactor 201 de la zona de reacción en dirección descendente. El agente de transferencia de cadenas se mezcló con la mezcla de reacción en el reactor 201 alimentándolo a través de cada uno de los conductos de entrada 211 y 212. La mezcla de reacción se extrajo del reactor 201 a través del conducto de salida 230 y fue alimentada a un segundo reactor 202 de la zona de reacción en dirección descendente a través del conducto de entrada 231. Tanto el primer reactor 201 como el segundo reactor 202, que constituyen conjuntamente la zona de reacción en dirección descendente, eran reactores de flujo pistón. La mezcla de reacción se extrajo del reactor 202 a través del conducto de salida 240 y seguidamente fue alimentada a una unidad de desvolatilización 300 en la que se separó en forma de un producto de poliestireno que se extrajo a través del conducto de salida 302 y una fracción restante que se extrajo de la unidad de desvolatilización a través del conducto de salida 301. Esta fracción restante que comprendía mayoritariamente estireno y disolvente se usó para preparar más material de alimentación para ser alimentada al reactor 101.

Más en detalle, y durante el estado estacionario de la reacción de polimerización cuando el aparato está funcionando de forma continua siendo añadida la alimentación a través del conducto de entrada 110 y siendo recogido el producto de poliestireno desde el conducto de salida 302, una solución de 95,8% de estireno disuelta en 4,2% en peso de etil-benceno fue alimentada al reactor 101 a través del conducto de entrada 110. El iniciador 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano (comercializado como CH-50-WO por la entidad United Initiators) se mezcló con la alimentación al reactor 101 alimentándolo continuamente a través del conducto de entrada 111 a una velocidad tal que la concentración de iniciador en la mezcla de reacción de la primera zona 151 del reactor 101 fuera de 30 ppm. El interior del reactor 101 puede ser dividido conceptualmente en tres zonas sucesivas 151, 152 y 153 de temperatura creciente. La temperatura de la mezcla de reacción en la zona 151 era de aproximadamente 122ºC; la temperatura de la mezcla de reacción en la zona 152 era de aproximadamente 128ºC y la temperatura de la mezcla de reacción en la zona 153 era de aproximadamente 133ºC.

Los tiempos de residencia de la mezcla de reacción en cada una de las zonas 151, 152 y 153 fueron de aproximadamente 22 minutos. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor 101 fue de aproximadamente 66 minutos.

El producto de la mezcla de reacción del reactor 101 se extrajo a través del conducto de salida 130 y fue seguidamente alimentado a través del conducto de entrada 210 a la zona de reacción en dirección descendente 200. La zona de reacción en dirección descendente comprendía reactores de flujo pistón 201 y 202 conjuntamente conectados en serie. El reactor 201 incluía tres zonas de reacción sucesivas 251, 252 y 253 en las que la temperatura de la mezcla de reacción era respectivamente de aproximadamente 140ºC, 148ºC y 153ºC.

El agente de transferencia de cadenas n-dodedil-mercaptano fue añadido a la zona 251 del reactor 201 a través del conducto de entrada 211 y en la zona 252 a través del conducto de entrada 212. Se añadió suficiente agente de transferencia de cadenas a través del conducto 211 de forma que el contenido de agente de transferencia de cadenas en la zona 251 fuera aproximadamente 300 ppm. Se añadió suficiente agente de transferencia de cadenas a través del conducto 212 de forma que su contenido en la zona 252 fuera de aproximadamente 4.200 ppm. Los tiempos de residencia de la mezcla de reacción en cada una de las zonas de reacción 251, 252 y 253 fue de aproximadamente 18 minutos. Por tanto, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor 201 fue de aproximadamente 54 minutos.

La mezcla de reacción del reactor 201 fue alimentada a través del conducto de salida 230 y el conducto de entrada 231 al reactor final 202. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor 202 fue de aproximadamente 54 minutos. El reactor 202 incluye tres zonas de reacción sucesivas 261, 262 y 263 en las que la temperatura de la mezcla de reacción era respectivamente de aproximadamente 160ºC, 162ºC y 170ºC. Los tiempo de residencia de la mezcla de reacción en cada una de las zonas de reacción 261, 262 y 263 fue de aproximadamente 18 minutos.

El producto de la mezcla de reacción del reactor 202 fue extraído a través del conducto de salida 204 y seguidamente alimentado a una unidad de desvolatilización 300 en la que se separó según la volatilidad relativa de sus componentes en dos fracciones. Una primera fracción comprendida principalmente por estireno sin reaccionar y etil-benceno como el disolvente fue extraída de la unidad de desvolatilización a través del conducto de salida 301. Esta fracción fue reciclada usándola para preparar alimentación de nueva aportación para el reactor 101. La segunda fracción formada principalmente por producto de poliestireno buscado fue extraída en forma fundida de la unidad 300 a través del conducto de salida 302.

El producto de poliestireno separado mediante la unidad de desvolatilización 300 tenía un peso molecular medio ponderal de 147.000; un peso molecular medio numérico de 30.000, una media Z de 350.000; una polidispersidad de 4,9 y un caudal en estado fundido de 48,6 g/10 minutos.

La velocidad de conversión de estireno alimentado a la zona de reacción inicial fue de 72% p basada en la cantidad de poliestireno extraído de la unidad de desvolatilización 300.

El poliestireno producido mediante el ejemplo anterior puede ser usado ventajosamente en la fabricación de gránulos de poliestireno expansible o un tablero de espuma de poliestireno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar poliestireno que tiene un peso molecular medio ponderal (Mp) en el intervalo de 120.000-160.000, una polidispersidad en el intervalo de 4-6 y un caudal en estado fundido de al menos 40 g/10 minutos alimentando estireno en un sistema de reacción a través del cual el estireno pasa como un componente de una mezcla de reacción a medida que es polimerizado, incluyendo el sistema de reacción una zona de reacción inicial (100) y una zona de reacción en dirección descendente (200), que comprende las etapas de:

polimerizar estireno en la zona de reacción inicial para formar poliestireno que tiene un Mp de más de 300.000 y una polidispersidad en el intervalo de 1,5-2,5, siendo polimerizado ahí un 10-30% p del estireno alimentado a la zona de reacción inicial; y

polimerizar el estireno restante en la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente, siendo mezclado un agente de transferencia de cadenas con la mezcla de reacción al comienzo de esta zona de reacción y, opcionalmente, en uno o más lugares adicionales en esta zona de reacción.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de la mezcla de reacción en la zona de reacción inicial es de 120-135ºC y la temperatura de la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente es de 136-190ºC.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la alimentación de estireno alimentada a la zona de reacción inicial comprende 2-8% p de un disolvente orgánico.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el disolvente es etilbenceno.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración acumulada de agente de transferencia de cadenas en la mezcla de reacción en la zona de reacción en dirección descendente es de 3.000-6.000 ppm.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de reacción en dirección descendente incluye múltiples sub-zonas que incluyen una zona Z1 (201) en la que el agente de transferencia de cadenas es añadido a la mezcla de reacción y en la que la temperatura de la mezcla de reacción es de 136-158ºC y una zona Z2 (202) en dirección descendente de Z1 en la que no es añadido ningún agente de transferencia de cadenas y en la que la temperatura de la mezcla de reacción es de 159-190ºC.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente separar poliestireno que tiene un Mp en el intervalo de 120.000-160.000, una polidispersidad en el intervalo de 4-6 y un caudal en estado fundido de al menos 40 g/10 minutos de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción en dirección descendente y reciclar al menos una parte del resto de la mezcla de reacción.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que es reciclado un 15-30% en peso de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción en dirección descendente.

9, Un procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que no se añade agente de transferencia de cadenas a la zona de reacción inicial aparte de cualquier agente de transferencia de cadenas residual que pueda estar presente en la mezcla de reacción reciclada de la zona de reacción en dirección descendente.

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en el que el poliestireno separado de la mezcla de reacción tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 28.000-38.000.

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en el que el poliestireno separado de la mezcla de reacción está fundido.

12. Un procedimiento para fabricar gránulos de poliestireno expansible, que comprende las etapas de:

(i) preparar poliestireno mediante un método según la reivindicación 11,

(ii) alimentar el poliestireno fundido separado de la mezcla de reacción a un extrusor en el que es mezclado con un agente de expansión y extruir la mezcla, y

(iii) cortar la mezcla extruida de poliestireno y agente de expansión en forma de gránulos de poliestireno.

13. Un procedimiento para fabricar un tablero de espuma de poliestireno, que comprende las etapas de:

(i) preparar poliestireno mediante un método según la reivindicación 11,

(ii) alimentar el poliestireno fundido separado de la mezcla de reacción a un extrusor en el que es mezclado con un agente de expansión, y

(iii) extruir la mezcla de poliestireno y agente de expansión para fabricar el tablero de espuma de poliestireno.

14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en el que el poliestireno separado de la mezcla de reacción se forma como gránulos.

15. Un procedimiento para fabricar gránulos de poliestireno expansible, que comprende las etapas de:

(i) preparar gránulos de poliestireno de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 14,

(ii) alimentar los gránulos de poliestireno a un extrusor en el que se mezclan con un agente de expansión y extruir la mezcla, y

(iii) cortar la mezcla extruida de poliestireno y agente de expansión en forma de gránulos de poliestireno.

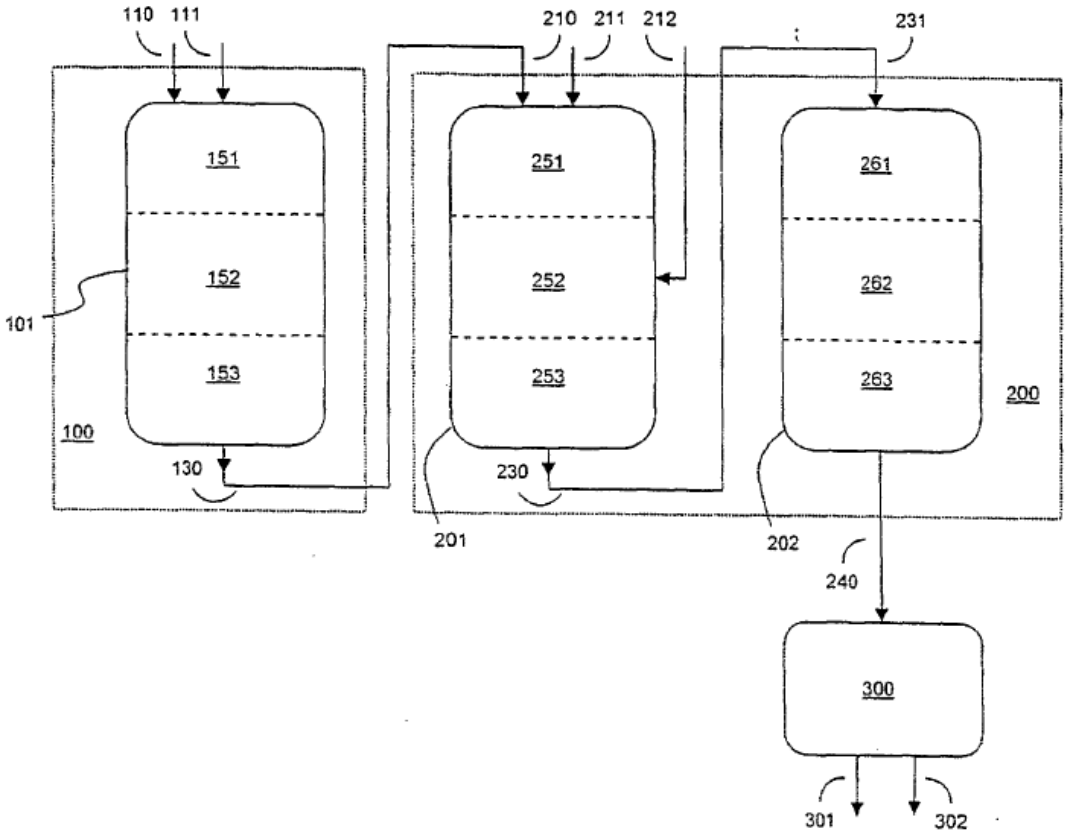
16. Un procedimiento para fabricar un tablero de espuma de poliestireno, que comprende las etapas de:

(i) preparar gránulos de poliestireno de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 14,

(ii) alimentar los gránulos de poliestireno a un extrusor en el que se mezclan con un agente de expansión, y

(iii) extruir la mezcla de poliestireno y agente de expansión para fabricar el tablero de espuma de poliestireno.

Figura 1


110
111
210
211
212
231
151
152
153
251
252
253
261
262
263
101
100
130
230
200
201
202
240
300
301
302