

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 097**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/04** (2006.01)

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08F 6/10** (2006.01)

**C08F 6/00** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

**B01D 3/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009 E 09155613 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2206732**

54 Título: **Método de fabricación de copolímeros en bloque hidrogenados**

30 Prioridad:

**30.12.2008 TW 97151484**

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

**27.06.2017**

73 Titular/es:

**TSRC CORPORATION (100.0%)  
No.2, Singgong Rd. Dashe Dist.,  
Kaohsiung City815, TW**

72 Inventor/es:

**KAO, HUAN-CHUN;  
YANG, SHENG-TE;  
HOU, HUNG-CHIEH y  
 TSAI, CHUNG-MING**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

**ES 2 620 097 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de copolímeros en bloque hidrogenados

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 [0001] La presente invención se refiere a un método para la fabricación de copolímeros en bloque hidrogenados, y más particularmente a un método para la fabricación en masa de copolímeros en bloque dieno conjugados/vinilo aromáticos sustancialmente hidrogenados.

Descripción de las técnicas relacionadas

15 [0002] Copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados están compuestos típicamente por bloque(s) de polímero vinilo aromático y bloque(s) de polímero dieno conjugado. Los copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados hidrogenados parcialmente tales como los copolímeros de estireno-butadieno-estireno hidrogenados parcialmente que se denominan SEBS (Stirene-Etilene-Butilene-Stirene (estireno-etileno-butileno-estireno)) o los copolímeros de estireno-isopreno-estireno hidrogenados parcialmente que se denominan SEPS (Stirene-Etilene-Propilene-Stirene (estireno-etileno-propileno-estireno)) se conocen en la técnica. Como se utiliza en este caso, el término "parcialmente hidrogenado" se refiere a hidrogenación de la porción de dieno mayor del 95 por ciento pero hidrogenación de los anillos aromáticos inferior al 90 por ciento. Aunque estos copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados hidrogenados parcialmente se han aplicado en varias aplicaciones, tienen uno o más defectos, incluyendo baja resistencia al calor, propiedades físicas pobres, procesabilidad pobre y estabilidad ligera pobre. Se han hecho intentos de remediar estos defectos mediante el aumento de la hidrogenación de los anillos aromáticos de los copolímeros en bloque.

20

25

[0003] Uno copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente se refiere a que tiene un nivel de hidrogenación mayor del 90 por ciento. El copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente tiene ventajas de alta transparencia, temperatura de transición vítrea alta, absorción de estiaje, fuerza buena, tenacidad buena, alterabilidad a la intemperie buena, procesabilidad de fusión excelente y baja birrefringencia, lo que hace a estos materiales candidatos ideales para muchas aplicaciones, incluyendo artículos de disco óptico, artículos fabricados, artículos formados térmicamente, artículos extruidos, artículos moldeados por inyección, películas y similares.

30

35

[0004] Dado que el copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente se puede aplicar ampliamente en muchos campos, surge una necesidad de un método para la fabricación en masa de los copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados hidrogenados sustancialmente.

40

Resumen de la invención

[0005] Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para la fabricación de un copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente, que tenga un nivel de hidrogenación mayor del 90 por ciento, preferiblemente mayor del 95 por ciento, y más preferiblemente mayor del 99 por ciento. El término "nivel de hidrogenación" se refiere al porcentaje de los enlaces insaturados originales de la porción aromática que se saturan por hidrogenación.

45

[0006] Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de eliminación de solvente adecuado para eliminar un solvente de una solución polimérica de un copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente.

50

[0007] En una forma de realización de la invención, un método para la fabricación de un copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente comprende la hidrogenación de un copolímero en bloque de un bloque de polímero vinilo aromático y un bloque de polímero dieno conjugado mediante el contacto con un agente de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación para obtener una solución polimérica que incluya un copolímero en bloque hidrogenado que tenga un nivel de hidrogenación mayor del 90 por ciento y un solvente; añadir un antioxidante a dicha solución polimérica después de filtrar dicha solución polimérica y antes de eliminar dicho solvente de dicha solución polimérica; eliminar el solvente de la solución polimérica mediante una desvolatilización rápida a una temperatura de 200 a 300 °C y una presión de 1 a 10 bares para obtener una solución polimérica concentrada con un solvente residual en una cantidad de 1 a 50 por ciento en peso basada en el peso total de la solución polimérica concentrada; y eliminar el solvente residual de la solución polimérica concentrada mediante un desvolatilizador a una presión por debajo de 0,133 bares (100 torr), y preferiblemente por debajo de 0,027 bares (20 torr), para aislar el copolímero en bloque hidrogenado. En la forma de realización, la solución polimérica se mantiene preferiblemente a una presión de 9 a 30 bares y se precalienta para estar en un rango de temperatura de 200 a 300 °C antes de introducirla en un tanque de matraz para eliminar el solvente de la solución polimérica por desvolatilización rápida. El solvente de la solución polimérica se deja evaporar mientras la solución polimérica entra en el tanque de venteo a una presión inferior.

55

60

65

5 [0008] En la forma de realización de la presente invención, la presión usada durante la desvolatilización rápida es superior a la presión normalmente usada, de manera que resulta beneficioso proporcionar la solución polimétrica concentrada que incluye el copolímero en bloque hidrogenado con un solvente residual, que hace que la solución polimétrica concentrada no sea demasiado pegajosa y sea más fácil su tratamiento posterior. Además, la temperatura de tratamiento adecuada para la desvolatilización rápida se puede bajar a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del copolímero en bloque hidrogenado mediante el aumento de la presión usada, así se puede evitar la degradación del copolímero en bloque hidrogenado.

10 [0009] En el proceso de la eliminación del solvente de la solución polimétrica, la mayor parte del solvente se puede retirar en primer lugar por desvolatilización rápida para obtener una solución polimétrica concentrada con un solvente residual en una cantidad de 1 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 1 a 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la solución polimétrica concentrada; y luego el copolímero en bloque hidrogenado concentrado se puede transferir a un extrusor de doble husillo, un evaporador de película, un tanque de venteo doble o un ensamblaje de los anteriores para eliminar adicionalmente el solvente residual tal como al vacío (por ejemplo por debajo de 0,027 bares (20 torr)). Según la presente invención, el proceso de dos etapas para eliminar el solvente de la solución polimétrica se puede usar no solo para purificar el copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado de una forma eficaz y eficiente, sino también para producir el copolímero en bloque hidrogenado con las propiedades deseadas, tal como procesabilidad excelente y alta transparencia.

20 [0010] El copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado sustancialmente hidrogenado resultante tiene propiedades físicas ventajosas adecuadas para su uso en discos, películas ópticas o placas de guía de luz.

25 Breve descripción de los dibujos

[0011] Para una mejor comprensión de la presente invención, se hace referencia a una descripción detallada que hay que leer conjuntamente con los dibujos anexos, donde:

30 La figura 1 ilustra un diagrama de flujo que muestra un método para la fabricación de un copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente según una forma de realización de la presente invención; y

La figura 2 ilustra una representación esquemática de un sistema de desvolatilización según una forma de realización de la presente invención.

35 Descripción de las formas de realización preferidas

[0012] Métodos para hidrogenar copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados y aplicaciones de los copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados hidrogenados se conocen bien en la técnica, tal como se describe en las patentes de EE.UU. N.º: 6.376.622, 6.399.538, 5.612.422, 6.395.841, 6.455.656, 6.350.820, 6.376.621, 40 6.451.924, 6.583.230 y 6.632.890. Sin embargo, un proceso de eliminación de solvente para la purificación de los copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados hidrogenados sustancialmente con un alto nivel de hidrogenación mayor del 90 por ciento no se discute. Otra técnica relacionada, la US 3.234.994, divulga un método para recuperar material polimérico que está disuelto en concentraciones diluidas en un solvente para el material polimérico. Aquí se describe una separación continua de una poliolefina disuelta en la concentración diluida en un solvente de hidrocarburo para la poliolefina, donde el solvente se vaporiza sin crear condiciones de flujo inestable de la solución polimétrica en un intercambiador térmico requerido y sin provocar degradación excesiva del polímero.

[0013] Una forma de realización de la presente invención se refiere a un método para la fabricación en masa de un copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente, que comprende proporcionar una solución polimétrica que incluya un copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado con un nivel de hidrogenación mayor del 90 por ciento y un solvente, y eliminar el solvente de la solución polimétrica para aislar el copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado. El copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado se forma por hidrogenación de un copolímero en bloque de un bloque polimérico vinilo aromático y un bloque polimérico dieno conjugado mediante la puesta en contacto con un agente de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación.

[0014] En una forma de realización, el bloque de polímero vinilo aromático se puede polimerizar a partir de monómeros vinilo aromáticos incluyendo: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de vinilo tolueno, especialmente paravinilotolueno, todos los isómeros de etil estireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y vinilantraceno, y sus mezclas derivadas. El bloque de polímero dieno conjugado se puede polimerizar a partir de monómeros dieno conjugados, por ejemplo, incluyendo 1,3-butadieno, 2-metil-1,3 pentadieno, isopreno y compuestos similares, y sus mezclas derivadas.

[0015] Un bloque se define aquí como un segmento polimérico de un copolímero que muestra separación de microfase a partir de un segmento polimérico estructuralmente o composicionalmente diferente del copolímero. La separación de microfase ocurre debido a la incompatibilidad o la incompatibilidad parcial de los segmentos poliméricos en el

copolímero en bloque. La separación de microfase y los copolímeros en bloque se han discutido ampliamente en "Block Copolymers-Designer Soft Materials", PHYSICS TODAY, February, 1999, páginas 32-38.

5 [0016] En la forma de realización de la presente invención, el copolímero en bloque es preferiblemente un copolímero polimerizado de al menos un monómero vinilo aromático y al menos un monómero dieno conjugado.

10 El copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado se puede formar por una polimerización aniónica, ejemplos de esto se citan en Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications, H. L. Hsieh and R. P. Quirk, Marcel Dekker, New York, 1996. Resulta ventajoso el uso de compuestos de organolitio tales como etil-, propil-, isopropil-, n-butil-, sec.-butil-, tert.-butil-, fenil-, hexil-difenil-, butadienil-, polistiril-litio, o los compuestos multifuncionales hexametileno-dilitio, 1,4-dilitio-butano, 1,6-dilitio-hexano, 1,4-dilitio-2-buteno, o 1,4-dilitio-benceno. Preferiblemente, el iniciador es n-butil- y/o sec.-butil-litio. La cantidad de iniciador es bien conocida en la técnica y puede fácilmente ser constatada por un experto en la técnica sin experimentación excesiva.

15 [0017] En la forma de realización de la presente invención, el bloque de polímero vinilo aromático se polimeriza preferiblemente a partir de estireno, y el bloque de polímero dieno conjugado se polimeriza preferiblemente a partir de butadieno o isopreno. El copolímero en bloque tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de 40000 a 150000, y más preferiblemente de 40000 a 80000. Una proporción en peso del bloque de polímero vinilo aromático al bloque de polímero dieno conjugado en el copolímero en bloque es preferiblemente de 40:60 a 90:10.

20 [0018] La polimerización del copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado se realiza típicamente en presencia de un solvente de hidrocarburo saturado o éter, benceno, tolueno, xileno o etilbenceno, y es preferiblemente un solvente de hidrocarburo no polar, tal como ciclohexano o metilciclohexano.

25 [0019] El copolímero en bloque se puede hidrogenar utilizando un catalizador de hidrogenación que incluye un componente metálico del grupo VIII y al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un renio, molibdeno, tungsteno, tantalio, niobio y platino. El catalizador de hidrogenación puede consistir en los componentes solo, pero preferiblemente el catalizador de hidrogenación adicionalmente comprende un soporte (por ejemplo sílice, alúmina o carbono) sobre el que los componentes son depositados. El soporte tal como sílice puede preferiblemente tener un tamaño de poro tal que al menos el 98 por ciento del volumen de poro medido por porosimetría de mercurio está definido por los poros que tienen un diámetro mayor de 600 angstroms.

30 [0020] La reacción de hidrogenación se realiza preferiblemente en un solvente de hidrocarburo no polar donde el polímero es soluble y que no obstaculizará la reacción de hidrogenación. El solvente es preferiblemente el mismo solvente en el que se ha realizado la polimerización.

35 [0021] La temperatura a la que la reacción de hidrogenación se realiza puede ser cualquier temperatura en la que la hidrogenación se produzca sin degradación significativa del polímero. La degradación del polímero se puede detectar por una reducción en Mn, un aumento en la polidispersidad o una reducción en la temperatura de transición vítrea, después de la hidrogenación. Las temperaturas de hidrogenación típicas son a partir de 40°C, preferiblemente de 100°C, más preferiblemente de 110°C, y de la forma más preferible de 120°C a 250°C, preferiblemente a 200°C, más preferiblemente a 180°C, y de la forma más preferible a 170°C.

40 [0022] El agente de hidrogenación puede ser cualquier compuesto productor de hidrógeno que hidrogene de forma eficaz el polímero insaturado. Agentes de hidrogenación incluyen pero de forma no limitativa gas hidrógeno, hidracina y borohidruro de sodio. Preferiblemente, el agente de hidrogenación es gas hidrógeno.

45 [0023] Después del proceso de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación se puede filtrar y recuperar para su reutilización.

50 [0024] Un proceso de eliminación de solvente se aplica generalmente en la técnica para eliminar monómeros residuales, solventes de proceso, y otros componentes volátiles de las soluciones de polímero, es decir para purificar o aislar polímeros de las soluciones. Procesos de eliminación de solvente adecuados conocidos en la técnica incluyen, pero de forma no limitativa, desvolatilización rápida, precipitación, destilación, secado por atomización y evaporación de película para eliminar el solvente de las soluciones poliméricas. Los diferentes procesos descritos aquí para purificar o aislar polímeros se pueden utilizar solos o en combinación, pueden tener varios diseños según los diferentes tipos de polímero y/o necesidades específicas.

55 [0025] En la forma de realización, se proporciona específicamente un proceso de eliminación de solvente en dos etapas para eliminar el solvente y para purificar los copolímeros en bloque hidrogenados sustancialmente de forma eficaz y eficiente sin que afecte a sus propiedades deseables tales como la transparencia. En el proceso de eliminación del solvente de la solución polimérica, la mayor parte del solvente se puede eliminar en primer lugar por una desvolatilización rápida para obtener una solución polimérica concentrada con un solvente residual en una cantidad de 1 a 50 por ciento en peso, y preferiblemente de 1 a 15 por ciento en peso. En este paso, según el solvente usado, la solución polimérica se puede mantener a una presión de 9 a 30 bares y precalentar mediante un intercambiador térmico para mantenerla a una temperatura de 200 a 300 °C, y luego transferirla a un tanque de matraz para eliminar el solvente de la solución polimérica. El tanque de venteo se puede realizar a una temperatura de 200 a 300 °C y a una presión de

1 a 10 bares, y luego el solvente de la solución polimérica se deja evaporar mientras la solución polimérica se introduce en el tanque de venteo a una presión inferior. El solvente retirado se puede condensar y recuperar así.

5 [0026] Posteriormente, la solución polimérica concentrada se puede transferir a un desvolatilizador para eliminar adicionalmente el solvente residual y aislar el copolímero en bloque hidrogenado a una presión por debajo de 0,133 bares (100 torr), y preferiblemente por debajo de 0,027 bares (20 torr). El desvolatilizador puede ser un extrusor de doble husillo o un evaporador de película, y se prefiere principalmente el extrusor de doble husillo a una temperatura de 200 a 300 °C. El solvente residual eliminado se puede recuperar para reutilización.

10 [0027] Se añade un antioxidante a la solución polimérica después de filtrar el catalizador de hidrogenación y antes de eliminar el solvente de la solución polimérica, así se puede evitar que el copolímero en bloque hidrogenado resultante se oxide o cambie de color debido a la alta temperatura de la solución polimérica. En una forma de realización, el antioxidante puede comprender un antioxidante fenólico impedido y/o un antioxidante de éster de fosfato, y la temperatura de descomposición del anterior es preferiblemente más de 150 °C.

15 [0028] Según la presente invención, el proceso en dos etapas para eliminar el solvente de la solución polimérica puede utilizarse para separar el copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado de la solución polimérica de forma eficaz y eficiente, y los copolímeros en bloque vinilo aromáticos/dieno conjugados hidrogenados sustancialmente resultantes tienen propiedades físicas ventajosas de alta transparencia, temperatura de transición vítrea alta, absorción de estiaje, fuerza buena, tenacidad buena, alterabilidad a la intemperie buena, procesabilidad de fusión excelente y baja birrefringencia, lo que los hace específicamente adecuados para su uso en discos, películas ópticas o placas de guía de luz.

20 [0029] Se proporcionan las formas de realización siguientes para ilustrar la presente invención solo, y no están destinadas a limitar el alcance de la presente invención. Las cantidades están en partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

#### Formas de realización:

30 [0030] Para una mejor comprensión de la presente invención, la siguiente descripción detallada se lee con referencia a las figuras 1 y 2, donde la figura 1 ilustra un diagrama de flujo que muestra un método para la fabricación de un copolímero en bloque vinilo aromático/dieno conjugado hidrogenado sustancialmente según una forma de realización de la presente invención, y la figura 2 ilustra una representación esquemática de un sistema de desvolatilización según una forma de realización de la presente invención.

35 [0031] Impurezas y agua existentes en el solvente y monómeros influirán en las actividades de los catalizadores de polimerización si no se retiran antes de entrar en el sistema de polimerización. La cantidad significativa de las impurezas reducirá la eficiencia del catalizador y hará que el peso molecular deseado de la solución polimérica deje de estar disponible.

40 [0032] Las torres de secado que se llenan con óxido de aluminio deshidratado y activado se usan típicamente para adsorber el agua e las impurezas del solvente y los monómeros. Aunque los solventes de calidad industrial tales como ciclohexano, butadieno y estireno normalmente se han sometido a torres de secado, las impurezas y el agua restantes siguen siendo suficientes para afectar a los resultados de la polimerización. Por lo tanto, monómeros tales como butadieno y estireno, y solvente de ciclohexano se someten además a un paso de purificación y de deshidratación, como se muestra en la etapa 10 de la figura 1. En la práctica, las impurezas y el agua restantes en el solvente y los monómeros serán reducidas a un nivel por debajo de 10 ppm después de la realización de la etapa de purificación y deshidratación adicional 10.

50 [0033] En la etapa de polimerización 12, 800 kg de solvente de ciclohexano se cargan en primer lugar en un vaso de reactor de 2000 L. Una cantidad específica de monómeros vinilo aromáticos se divide en tres partes iguales, y una cantidad específica de monómeros dieno conjugados se divide en dos partes iguales, y luego un copolímero pentablock se prepara por adición secuencial y alterna de una parte de los monómeros vinilo aromáticos y una parte de los monómeros dieno conjugados durante cinco veces. En la forma de realización 1, 149 kg de monómeros de estireno se dividen en tres partes iguales, 25 kg de monómeros de butadieno se dividen en dos partes iguales, y un copolímero pentablock de estireno-butadieno-estireno-butadieno-estireno se forma por adición secuencial y alterna de una parte de los monómeros de estireno y una parte de los monómeros de butadieno durante cinco veces en presencia de litio como un iniciador organolítico.

60 [0034] La reacción de polimerización se realiza a partir de una temperatura de inicio de 50°C a una temperatura de menos de 100 °C durante el periodo de polimerización. Debido al calor de reacción generado, la presión de reacción aumenta según la temperatura aumenta mientras los reactivos se añaden gradualmente en el vaso de reactor.

65 [0035] Después de que se obtenga el copolímero pentablock de estireno-butadieno-estireno-butadieno-estireno, la reacción de polimerización se terminada añadiendo un terminador de polimerización, metanol. Dado que los monómeros añadidos han reaccionado casi completamente, la proporción en peso de estireno a butadieno en el copolímero

## ES 2 620 097 T3

pentablock de estireno-butadieno-estireno-butadieno-estireno de la forma de realización 1 es de aproximadamente 85:15.

[0036] La solución polimérica (aproximadamente 974 kg) y 30 kg de un catalizador de hidrogenación Pt/Re soportado con sílice proporcionado por DOW Chemical Company se agregan a un reactor de bucle de 500 gal. La etapa de reacción de hidrogenación 16 se lleva a cabo a una temperatura elevada de 170°C y una presión elevada de 40 kg/cm<sup>2</sup> durante al menos 4 horas. Después de que la reacción de hidrogenación se haya completado (es decir, el consumo de hidrógeno pare), se enfría y reduce la presión para la liberación del hidrógeno redundante. El nivel de hidrogenación de la misma es mayor de 99%, lo que se determina por espectrofotometría de UV-VIS a una longitud de onda de 260,5 nm.

[0037] La mayor parte del catalizador de hidrogenación se puede aislar a partir de la solución polimérica por una etapa de filtración 18 para recuperación de catalizador (etapa 19). La solución de polímero hidrogenado se filtra en primer lugar por un filtro FUNDABAC, y además se filtra usando un filtro de bolsa para posteriormente aislar el catalizador de hidrogenación de tamaños menores. Finalmente, la solución polimérica filtrada se transfiere a un tanque de tampón 30, y un antioxidante Irganox 1010 (disponible de Ciba) se añade luego a la solución polimérica filtrada (etapa 20).

[0038] En la forma de realización de la invención, el proceso para la eliminación del solvente incluye dos etapas 22 y 24. La solución polimérica hidrogenada y filtrada se transfiere a un intercambiador térmico 40 vía un conducto de entrega 35, y se calienta mediante el intercambiador térmico 40 para mantenerla a una alta temperatura de aproximadamente 230 °C y a una presión de aproximadamente 23 bares.

[0039] La solución de polímero calentada se transfiere continuamente a un tanque de venteo 50 para eliminar la mayor parte del solvente por desvolatilización rápida a una temperatura de aproximadamente 230 °C y una presión de aproximadamente 1,2 bares vía un conducto de entrega 45 que se mantiene a una temperatura y una presión similar a la del intercambiador térmico 40, y así se obtiene una solución polimérica concentrada. El solvente retirado se condensa luego y se transfiere vía un conducto 60 para recuperación del solvente (etapa 23). Después de la primera etapa de eliminación de solvente 22, la solución polimérica concentrada se estima que contiene un solvente residual en una cantidad de aproximadamente 10 por ciento en peso basada en el peso total de la solución polimérica concentrada. La segunda etapa de eliminación de solvente 24 es para eliminar sustancialmente el solvente residual de la solución polimérica concentrada, y el solvente residual retirado se puede recuperar también (etapa 25). La segunda etapa de eliminación de solvente 24 se lleva a cabo por transferencia de la solución polimérica concentrada a un extrusor de doble husillo 80 (JSW TEX alpha-54) vía un conducto de entrega 55 mediante una bomba de engranajes 70, y se realiza a una presión por debajo de 0,013 bares (10 torr) y a una temperatura de aproximadamente 230 °C durante un período de tiempo apropiado, por ejemplo, de 2 a 10 minutos. Después de la etapa de eliminación de solvente 24, el copolímero pentablock resultante de estireno-butadieno-estireno-butadieno-estireno se puede formar en gránulos mediante un peletizador (etapa 26).

[0040] Los parámetros de proceso de las formas de realización de la presente invención se enumeran en las siguientes tablas.

Tabla 1

Copolímero en bloque de Estireno - Butadieno - Estireno - Butadieno - Estireno				
		Forma realización 1	Forma realización 2	Forma realización 3
Reacción de polimerización	Materia prima	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 149 kg de estireno y 25kg de butadieno	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 144 kg de estireno y 16kg de butadieno	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 120 kg de estireno y 40kg de butadieno
	Proporción en peso (Estireno : Butadieno)	85:15	90:10	75:25
	Temperatura de inicio de polimerización	50 °C	50 °C	53 °C
Reacción de Hidrogenación	Materia prima	974kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	960kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	960kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal
	Condiciones	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas

ES 2 620 097 T3

Copolímero en bloque de Estireno - Butadieno - Estireno - Butadieno - Estireno					
			Forma realización 1	Forma realización 2	Forma realización 3
	Nivel de hidrogenación		Por encima del 99%	Por encima del 99%	Por encima del 99%
Eliminación de Solvente (1)	Intercambiador térmico	Presión	23 Bares	23 Bares	21 Bares
		Temperatura	230 °C	230 °C	220 °C
	Tanque de venteo	Presión	1~2bares	1~2bares	3~4 Bares
		Temperatura	230 °C	230 °C	220 °C
Contenido de solvente residual		Por debajo de 10 % en peso	Por debajo de 10 % en peso	Por debajo de 15 % en peso	
Eliminación de Solvente (2)	Presión		Por debajo de 7 mbares (5 torr)	Por debajo de 7 mbares (5 torr)	Por debajo de 7 mbares (5 torr)
	Temperatura		230 °C	230 °C	250 °C
Peletización	YI de pelet		Por debajo de 1	Por debajo de 1	Por debajo de 1
	Ciclohexano Residual		Por debajo 500 ppm	Por debajo 500 ppm	Por debajo 500 ppm
			Forma de realización 4	Forma de realización 5	
Reacción de polimerización	Materia prima		800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 116 kg de estireno y 50kg de butadieno	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 90 kg de estireno y 60kg de butadieno	
	Proporción en peso (Estireno : Butadieno)		70:30	60:40	
	Temperatura de inicio de polimerización		55 °C	56 °C	
Reacción de Hidrogenación	Materia prima		966kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	950kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	
	Condiciones		40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas	
	Nivel de hidrogenación		Por encima del 99%	Por encima del 99%	
Eliminación de Solvente (1)	Intercambiador térmico	Presión	20 Bares	20 Bares	
		Temperatura	220 °C	220 °C	
	Tanque de venteo	Presión	3~4 bares	3~4 bares	
		Temperatura	250 °C	260 °C	
Contenido de solvente residual		Por debajo de 10 % en peso	Por debajo de 10 % en peso		
Eliminación de Solvente (2)	Presión		Por debajo de 7 mbares (5 torr)	Por debajo de 7 mbares (5 torr)	
	Temperatura		230 °C	230 °C	
Peletización	YI de pelet		Por debajo de 1	Por debajo de 1	
	Ciclohexano Residual		Por debajo 500 ppm	Por debajo 500 ppm	

ES 2 620 097 T3

Tabla 2

Copolímero en bloque de Estireno - Isopropeno - Estireno - Isopropeno - Estireno					
		Forma realización 6	Forma realización 7	Forma realización 8	
Reacción de polimerización	Materia prima	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 144 kg de estireno y 16kg de isopropeno	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 149 kg de estireno y 25kg de isopropeno	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 128 kg de estireno y 32kg de isopropeno	
	Proporción en peso (Estireno : Isopropeno)	90:10	85:15	80:20	
	Temperatura de inicio de polimerización	50 °C	50 °C	53 °C	
Reacción de Hidrogenación	Materia prima	974kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	960kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	960kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	
	Condiciones	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C durante al menos 4 horas	
	Nivel de hidrogenación	Por encima del 99%	Por encima del 99%	Por encima del 99%	
Eliminación de Solvente (1)	Intercambiador térmico	Presión	23 Bares	23 Bares	23 Bares
		Temperatura	230 °C	230 °C	230 °C
	Tanque de venteo	Presión	1~2bares	1~2bares	1~2bares
		Temperatura	230 °C	230 °C	230 °C
	Contenido de solvente residual	Por debajo de 10 % en peso	Por debajo de 10 % en peso	Por debajo de 15 % en peso	
Eliminación de Solvente (2)	Presión	Por debajo de 7 mbares (5 torr)	Por debajo de 7 mbares (5 torr)	Por debajo de 7 mbares (5 torr)	
	Temperatura	230 °C	230 °C	230 °C	
Peletización	YI de pelet	Por debajo de 1	Por debajo de 1	Por debajo de 1	
	Ciclohexano Residual	Por debajo 500 ppm	Por debajo 500 ppm	Por debajo 500 ppm	
		Forma de realización 9	Forma de realización 10		
Reacción de polimerización	Materia prima	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 116 kg de estireno y 50kg de Isopropeno	800kg de ciclohexano en reactor de 2000L con 90 kg de estireno y 60kg de Isopropeno		
	Proporción en peso (Estireno : Butadieno)	70:30	60:40		
	Temperatura de inicio de polimerización	55 °C	56 °C		
Reacción de Hidrogenación	Materia prima	966kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal	950kg de solución polimérica con 30kg de catalizador en reactor de bucle 500 gal		
	Condiciones	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C	40kg/cm <sup>2</sup> y 170 °C		

ES 2 620 097 T3

			durante al menos 4 horas	durante al menos 4 horas	
	Nivel de hidrogenación		Por encima del 99%	Por encima del 99%	
Eliminación de Solvente (1)	Intercambiador térmico	Presión	21 Bares	20 Bares	
		Temperatura	220 °C	220 °C	
	Tanque de venteo	Presión	2~1 bares	2~3 bares	
		Temperatura	220 °C	220 °C	
	Contenido de solvente residual		Por debajo de 15 % en peso	Por debajo de 25 % en peso	
Eliminación de Solvente (2)	Presión		Por debajo de 7 mbares (5 torr)	Por debajo de 7 mbares (5 torr)	
	Temperatura		250 °C	250 °C	
Peletización	YI de pelet		Por debajo de 1	Por debajo de 1	
	Ciclohexano Residual		Por debajo 500 ppm	Por debajo 500 ppm	

[0041] En los copolímeros en bloque resultantes de estireno-butadieno-estireno-estireno-estireno y los copolímeros en bloque resultantes de estireno-isopreno-estireno-isopreno-estireno, las cantidades que se mantienen del solvente de ciclohexano de los copolímeros en bloque están por debajo de 500 ppm, y los valores de índice de amarillez (YI) de los pelets de polímero resultantes determinados por espectrofotómetro (SE2000 disponible de Nippon Denshoku Kogyo Industries Co., Ltd.) están por debajo de 1, lo que indica que los copolímeros en bloque resultantes tienen una transparencia excelente y una estabilidad frente a la luz buena.

5

10

## REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación de un copolímero en bloque hidrogenado sustancialmente, que comprende:
- 5 la hidrogenación de un copolímero en bloque de un bloque de polímero vinilo aromático y un bloque de polímero dieno conjugado por la puesta en contacto con un agente de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación para obtener una solución polimérica que incluye un copolímero en bloque hidrogenado con un nivel de hidrogenación mayor del 90 por ciento y un solvente;
- 10 la adición de un antioxidante en dicha solución polimérica después de la filtración de dicha solución polimérica y antes de la eliminación de dicho solvente de dicha solución polimérica;
- 15 la eliminación de dicho solvente de dicha solución polimérica mediante una desvolatilización rápida a una temperatura de 200 a 300 °C y una presión de 1 a 10 bares para obtener una solución polimérica concentrada con un solvente residual en una cantidad de 1 a 50 por ciento en peso basado en el peso total de dicha solución polimérica concentrada; y
- 20 la eliminación de dicho solvente residual de dicha solución polimérica concentrada mediante un desvolatilizador a una presión por debajo de 0,133 bares (100 torr) para aislar dicho copolímero en bloque hidrogenado, donde dicho nivel de hidrogenación se refiere al porcentaje de los enlaces insaturados originales de la porción aromática que se convierten en saturados tras la hidrogenación.
2. Método según la reivindicación 1, donde dicho bloque de polímero vinilo aromático es polimerizado a partir de estireno.
3. Método según la reivindicación 1, donde dicho bloque de polímero dieno conjugado es polimerizado a partir de butadieno o isopreno.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, donde dicho copolímero en bloque es un copolímero polimerizado a partir de al menos un monómero vinilo aromático y al menos un dieno conjugado.
5. Método según la reivindicación 1, donde dicho copolímero en bloque tiene un peso molecular promedio en número de 40000 a 150000.
- 30 6. Método según la reivindicación 1, donde una proporción en peso de dicho bloque de polímero vinilo aromático a dicho bloque de polímero dieno conjugado en dicho copolímero en bloque es de 40:60 a 90:10.
- 35 7. Método según la reivindicación 1, donde dicho solvente comprende un solvente no polar.
8. Método según la reivindicación 7, donde dicho solvente comprende ciclohexano.
9. Método según la reivindicación 1, donde dicho catalizador de hidrogenación incluye un componente metálico del grupo VIII y al menos un componente seleccionado de un grupo que consiste en un renio, molibdeno, tungsteno, tantalio, niobio y platino.
- 40 10. Método según la reivindicación 9, donde dicho catalizador de hidrogenación incluye un soporte de sílice.
- 45 11. Método según la reivindicación 1, donde dicho desvolatilizador comprende un extrusor de doble husillo, un evaporador de película, un tanque de venteo doble o un ensamblaje de los elementos anteriores.
12. Método según la reivindicación 1, donde dicho antioxidante comprende un antioxidante fenólico impedido y/o un antioxidante de éster de fosfato, y una temperatura de descomposición de dicho antioxidante es superior a 150 °C.
- 50 13. Método según la reivindicación 1, donde dicho agente de hidrogenación comprende gas hidrógeno, hidracina o borohidruro de sodio.
14. Método según la reivindicación 1, donde dicho copolímero en bloque se forma utilizando un iniciador de polimerización, dicho iniciador de polimerización incluye un compuesto de organolitio.
- 55 15. Método según la reivindicación 1, donde dicha solución polimérica se mantiene a una presión de 9 a 30 bares antes de su introducción en un tanque de matraz para eliminar dicho solvente de dicha solución polimérica mediante dicha desvolatilización rápida.
- 60 16. Método según la reivindicación 15, donde dicha solución polimérica se precalienta para mantenerla en un rango de temperatura de 200 a 300 °C antes de su introducción en dicho tanque de matraz para eliminar dicho solvente de dicha solución polimérica mediante dicha desvolatilización rápida.
- 65 17. Método según la reivindicación 1, donde dicho paso de la eliminación de dicho solvente residual de dicha solución polimérica concentrada se realiza mediante un extrusor de doble husillo a una temperatura de 200 a 300 °C.

18. Método según la reivindicación 1, donde dicho nivel de hidrogenación es superior al 95 por ciento.

5 19. Método según la reivindicación 1, donde dicho paso de eliminación de dicho solvente residual de dicha solución polimérica concentrada mediante dicho desvolatilizador se realiza a una presión por debajo de 0,027 bares (20 torr) para aislar dicho copolímero en bloque hidrogenado.

*Fig 1*

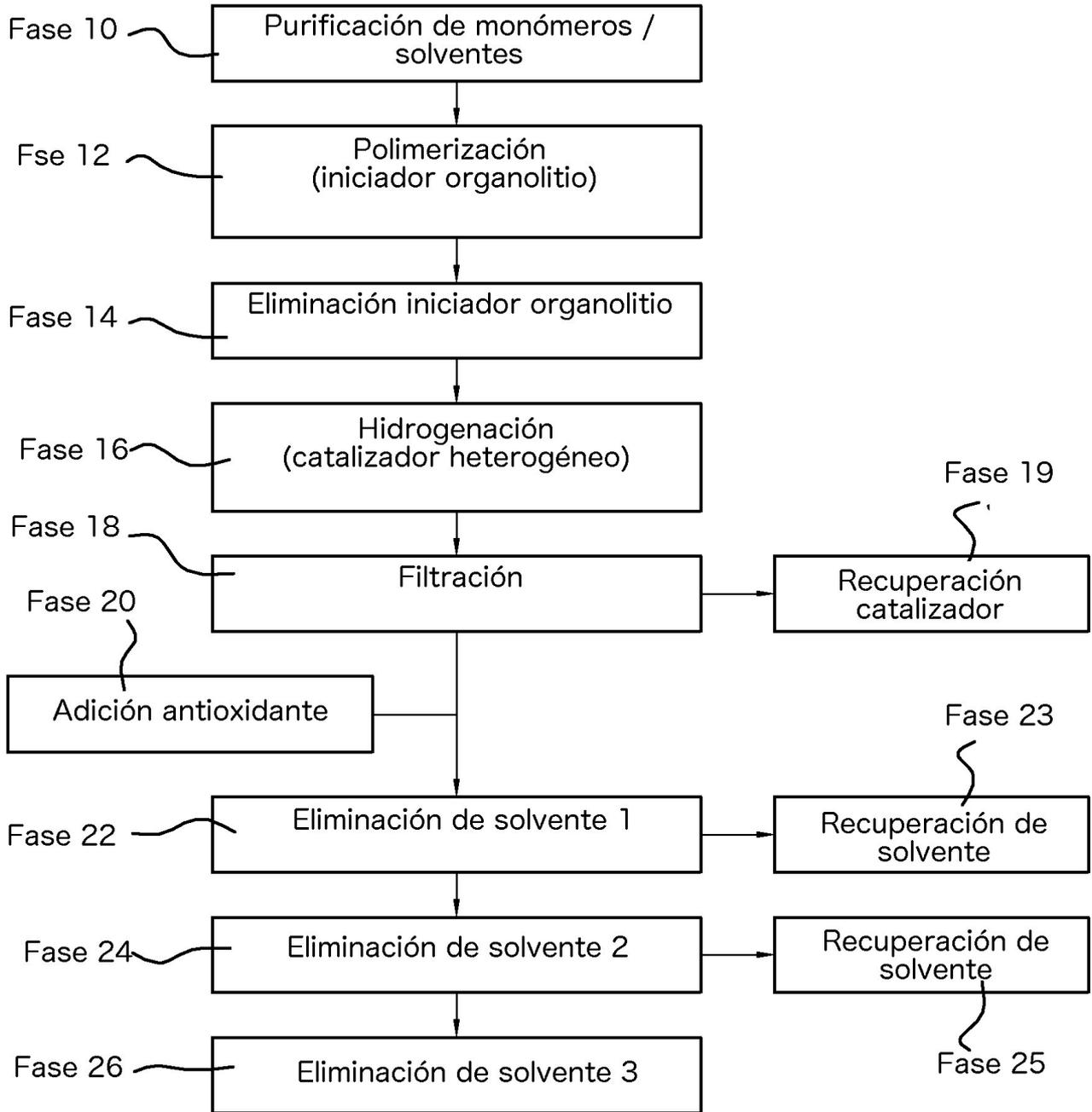


Fig 2

