

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 002**

51 Int. Cl.:

**C08F 257/00** (2006.01)

**C08F 279/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2011 PCT/US2011/056652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12058055**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2011 E 11836872 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2632962**

54 Título: **Procedimientos para fabricar poliestireno de alto impacto**

30 Prioridad:

**30.09.2011 US 201113249383**  
**29.10.2010 US 408035 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.04.2018**

73 Titular/es:

**Fina Technology, Inc. (100.0%)**  
**P.O. Box 674412**  
**Houston, TX 77267-3312, US**

72 Inventor/es:

**SUN, LIKUO;**  
**SOSA, JOSE;**  
**EON, SERGE;**  
**CORLETO, CARLOS y**  
**COOPER, SCOTT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 666 002 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

Procedimientos para fabricar poliestireno de alto impacto

**Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas**

La presente solicitud reivindica prioridad a la patente provisional de EE.UU. 61/408.035 enviada el 29 de octubre de 2010.

**Campo**

La presente invención se refiere generalmente a la producción de poliestireno. Más específicamente, la presente invención se refiere a la producción de poliestireno de alto impacto usando reactores de tanque continuamente agitados o reactores de flujo en pistón o combinaciones de los mismos.

**Antecedentes**

Los polímeros reforzados de elastómero de compuestos aromáticos de monovinilideno tales como estireno, alfa-metilestireno y estireno sustituido en el anillo se usan extensivamente en aplicaciones comerciales de amplios abanicos. Por ejemplo, los polímeros de estireno reforzados de elastómero que tienen partículas de elastómero discretas tales como caucho reticulado dispersadas a lo largo de toda la matriz del polímero de estireno pueden ser útiles para un amplio intervalo de aplicaciones incluyendo envases para alimentos, suministros de oficina, partes de componentes de automóviles, artículos para el hogar y bienes para el consumidor, aislamiento de edificios y envases de cosméticos. Dichos polímeros reforzados de elastómero se denominan comúnmente poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés).

Los procedimientos para la producción de polímeros, tales como HIPS, pueden emplear la polimerización usando un procedimiento de flujo continuo. Los procedimientos de flujo continuo implican aparatos que incluyen una pluralidad de reactores dispuestos sucesivamente en los que el grado de polimerización aumenta de un reactor al siguiente. Los tipos de reactor usados en la producción de HIPS pueden incluir reactores de tanque continuamente agitados (CSTR, por sus siglas en inglés) y/o reactores de flujo en pistón (PFR, por sus siglas en inglés). Los factores tales como la disposición de los recipientes de reacción y las condiciones de reacción influyen en las características del HIPS producido. El grado de polimerización dentro de cada reactor, que da como resultado propiedades mecánicas y/u ópticas que difieren, así como la cantidad de contenido de elastómero pueden determinar la calidad del HIPS producido.

Las características físicas y las propiedades mecánicas del HIPS dependen de muchos factores tales como el tamaño de partícula de las partículas de caucho reticulado. Una cualidad importante del material de HIPS es la capacidad de dicho material de resistir el agrietamiento por estrés ambiental. Esta capacidad debe combinarse con la característica de la resistencia al alto impacto para ser útil en artículos tales como envases para alimentos. Además, otras propiedades importantes para dichos artículos incluyen la resistencia a la flexión y la resistencia a la tensión.

Para el HIPS o cualquier otro polímero termoplástico usado en la preparación de envases para alimentos, la propiedad de la resistencia al agrietamiento por estrés o la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (RAEA) es particularmente importante. El contenido de alimento de dichos envases poliméricos puede no degradar normalmente el HIPS o cualquier otro tipo de material polimérico del que esté hecho el envase, pero cuando un polímero termoplástico se termoforma a partir de material laminado extrudido, los estreses residuales se encierran en el artículo moldeado. Los estreses abren el polímero por el ataque por sustancias de las que el polímero normalmente sería impenetrable. Dichos artículos hechos a partir de polímeros de estireno modificados con caucho para aumentar la resistencia al impacto son propensos al agrietamiento por estrés cuando entran en contacto con agentes comunes encontrados en productos de alimentos orgánicos tales como grasas y aceites. Igualmente, dichos productos son también sujetos del agrietamiento por estrés cuando entran en contacto con agentes de soplado orgánico tales como halohidrocarburos, que contienen flúor y cloro. Estos polímeros se encuentran generalmente en los artículos del hogar tales como forros de refrigerador, que pueden agrietarse cuando las cavidades en los refrigeradores se cargan con espuma de poliuretano como resultado del agente de soplado usado en la espuma.

En el pasado, los esfuerzos para prevenir o mitigar el agrietamiento por estrés ambiental consistían en procedimientos complejos que implican habitualmente la construcción de polímeros de múltiples capas en los que se coloca una capa protectora intermedia de polímero entre una capa de poliestireno y un agente de soplado o una capa de poliestireno y un material de alimento graso. Una de dichas capas de material utilizado para aislar el estireno de estos agentes es un material terpolimérico conocido como ABS o acrilonitrilo-butadieno-estireno. Otros intentos por mejorar la resistencia al agrietamiento por estrés de los polímeros monovinilaromáticos de alto impacto incluyen aumentar la cantidad de caucho mezclado en el polímero. El mayor contenido de caucho, sin embargo, puede disminuir las resistencias a la tensión y a la flexión y aumentarán típicamente el coste.

El tipo de procedimientos de flujo continuo usados, así como la cantidad de elastómero utilizada, influye grandemente en el coste de la producción de HIPS. De esta manera sería deseable desarrollar un aparato y una

metodología para la producción de HIPS que tenga un contenido de elastómero reducido con propiedades mecánicas potenciadas, tales como resistencia al impacto, ductilidad y RAEA. También sería deseable desarrollar un aparato y una metodología para la producción de HIPS que tenga resistencia al agrietamiento por estrés ambiental mejorada.

- 5 El documento WO 01/09210 desvela un procedimiento para la producción de HIPS en el que la polimerización de pre-inversión se lleva a cabo en un primer reactor, la inversión ocurre en un segundo reactor y la polimerización se completa en dos reactores adicionales. Los reactores pueden ser reactores de flujo en pistón. El HIPS tiene buenas propiedades de RAEA.

### **Sumario de la invención**

- 10 La presente invención en sus muchas realizaciones se refiere a un procedimiento para fabricar poliestireno de alto impacto. Una realización de la presente invención, bien en sí misma o en combinación con cualquier otra realización, es un procedimiento para producir poliestireno de alto impacto que incluye suministrar al menos un monómero aromático de vinilo, un elastómero y un iniciador de radical libre a un primer reactor de flujo lineal para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción en el primer reactor de flujo lineal se polimeriza a un punto por debajo del punto en el que ocurre la inversión de fase para producir una primera mezcla de polimerización. La primera mezcla de polimerización del primer reactor de flujo lineal se suministra a un segundo reactor de flujo lineal donde la primera mezcla de polimerización se polimeriza adicionalmente al menos hasta el punto de inversión de fase de la mezcla para producir una segunda mezcla de polimerización. La segunda mezcla de polimerización del segundo reactor de flujo lineal se suministra después a un tercer reactor de flujo lineal y opcionalmente más reactores, para la polimerización después de la inversión de la segunda mezcla de polimerización.

Una realización de la presente invención, bien en sí misma o en combinación con cualquier otra realización, es un procedimiento para producir poliestireno de alto impacto que incluye suministrar al menos un monómero aromático de vinilo, un elastómero y un iniciador de radical libre a un tanque de mezclado para formar una mezcla de reacción antes de suministrar la mezcla de reacción desde el tanque de mezclado a un primer reactor de flujo lineal y procediendo como en el procedimiento descrito anteriormente.

Una realización alternativa de la presente invención, bien en sí misma o en combinación con cualquier otra realización, incluye suministrar al menos un monómero aromático de vinilo, un elastómero y un iniciador de radical libre a un tanque de mezclado calentado para formar una mezcla de reacción; y calentar la mezcla de reacción en el tanque de mezclado calentado antes de suministrar la mezcla de reacción desde el tanque de mezclado a un primer reactor de flujo lineal y procediendo como en el procedimiento descrito anteriormente.

Una realización de la presente invención, bien en sí misma o en combinación con cualquier otra realización, es un procedimiento para producir poliestireno de alto impacto que incluye suministrar al menos un monómero aromático de vinilo, un elastómero y un iniciador de radical libre a un CSTR para formar una mezcla de reacción; polimerizar la mezcla de reacción a un punto por debajo del punto en el que ocurre la inversión de fase para producir una primera mezcla de polimerización; suministrar la primera mezcla de polimerización del CSTR a un primer reactor de flujo lineal; polimerizar la primera mezcla de polimerización en el primer reactor de flujo lineal al menos hasta el punto de inversión de fase para producir una segunda mezcla de polimerización; y suministrar la segunda mezcla de polimerización desde el primer reactor de flujo lineal a al menos un segundo reactor de flujo lineal para la polimerización después de la inversión de la segunda mezcla de polimerización.

40 Se desvela adicionalmente en el presente documento un procedimiento continuo para producir poliestireno de alto impacto suministrando al menos un monómero aromático de vinilo, un elastómero, poliisobutileno y un iniciador de radical libre a una serie de reactores de polimerización. La serie de reactores de polimerización puede incluir al menos dos reactores de flujo lineal. Después de la polimerización el producto puede desvolatilizarse usando un precalentador que funciona a una temperatura reducida. El precalentador puede funcionar a una temperatura de menos de 243 °C (470 °F) para dar valores de RAEA potenciados.

Las realizaciones de la invención pueden producir un producto con un valor de RAEA de al menos el 10 % de tenacidad retenida con menos del 10 % de contenido de caucho. Las realizaciones de la invención pueden producir un producto con un tamaño de partícula de caucho (TPC) entre 5 µm y 8 µm.

### **Breve descripción de los dibujos**

- 50 La Figura 1 es un esquema de un procedimiento de producción de HIPS de la técnica anterior.
- La Figura 2 es un esquema de una realización del procedimiento de HPFIR de la presente invención.
- La Figura 3 es un esquema de una realización del procedimiento de HPFIR de la presente invención que contiene un tanque de mezclado.
- 55 La Figura 4 es un esquema de una realización del procedimiento de HPFIR de la presente invención que tiene un CSTR seguido del PFIR.

La Figura 5 es un esquema de un procedimiento anterior usado en el Ejemplo 1.

La Figura 6 es un esquema de un procedimiento usado en el primer ensayo del Ejemplo 2.

La Figura 7 es un esquema de un procedimiento usado en el segundo ensayo del Ejemplo 2.

La Figura 8 es un esquema de un procedimiento usado en el ensayo del Ejemplo 3.

5 La Figura 9 es un gráfico de la tenacidad en porcentaje retenida como una función del TPC.

La Figura 10 es un gráfico de la distribución del tamaño de partícula promedio de los contenidos del reactor en un procedimiento multi-reactor y los gránulos de producto resultantes.

La Figura 11 es un gráfico de los valores de RAEA (% de tenacidad retenida) frente a la temperatura del precalentador desvolatilizador.

10 **Descripción detallada**

La Figura 1 ilustra un procedimiento de producción de poliestireno de alto impacto (HIPS) de la técnica anterior de la Pat. de EE.UU. N.º 4.777.210. Este procedimiento incluye un reactor R100 de pre-inversión reactor de tanque continuamente agitado (CSTR) seguido de un reactor R101 de inversión CSTR seguido de al menos un reactor R-1 posterior a la inversión de flujo en pistón. La salida de R-1 se envía a un calentador H-1 convencional seguido de un desvolatilizador DV-1 convencional.

15 La Figura 2 representa un esquema de un sistema 200 reactor para la producción continua de un polímero reforzado de elastómero. En una realización, el sistema 200 reactor es útil para un procedimiento de producción de HIPS continuo. Con referencia a la Figura 2, una mezcla de reacción que comprende estireno, un elastómero tal como caucho de polibutadieno y un iniciador de radical libre puede suministrarse a un primer reactor 210 de flujo lineal, a través de una línea o líneas de suministro indicadas generalmente como 205. En una realización alternativa la mezcla de reacción comprende estireno, un elastómero tal como caucho de polibutadieno, un agente de transferencia de cadena y componentes adicionales tales como aquellos conocidos en la técnica para la producción de HIPS. En otra realización, la mezcla de reacción comprende estireno, un elastómero tal como caucho de polibutadieno, una combinación de un iniciador de radical libre y un agente de transferencia de cadena y componentes adicionales tales como aquellos conocidos en la técnica para la producción de HIPS. La selección y la cantidad de iniciador de radical libre, el agente de transferencia de cadena y los componentes adicionales para la producción de HIPS puede incluirse como se conoce por un experto en la materia.

20 En una realización, una mezcla de reacción que se suministra al procedimiento de producción de HIPS continuo puede incluir de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 99 % de estireno, de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 15 % de polibutadieno, de aproximadamente el 0,001 % a aproximadamente el 0,2 % de iniciador de radical libre así como componentes adicionales según se necesiten para impartir cualquier propiedad física deseada. Los presentes valores son porcentajes en peso de la composición total.

25 La expresión reactor de flujo lineal incluye los reactores de flujo en pistón (PFR). El primer reactor 210 de flujo lineal, o PFR, puede hacerse funcionar en condiciones que permitan que la reacción de polimerización proceda en cualquier punto antes de que ocurra la inversión de fase. En una realización, el primer reactor 210 de flujo lineal se hace funcionar en condiciones previas a la inversión, es decir, la fase continua en el mismo es una solución de estireno-caucho y la fase discontinua es estireno-poliestireno. En una realización, los diluyentes de estireno pueden incluir diluyentes adicionales tales como etilbenceno, tolueno, xileno y combinaciones de los mismos. En una realización, el primer reactor 210 de flujo lineal, o reactor previo a la inversión (PIR), por sus siglas en inglés, se localiza directamente antes de un reactor de polimerización de tal manera que el polibutadieno de estireno, el iniciador de radical libre y otros componentes se suministran al PIR 210 y la mezcla que sale del PIR se suministra posteriormente al reactor 220 de polimerización.

30 En una realización el reactor 220 de polimerización es un segundo reactor de flujo lineal. En una realización los reactores de flujo lineal incluyen reactores de flujo en pistón (PFR). En una realización el reactor 220 de polimerización, o el segundo PFR, se dispone verticalmente. En otra realización el segundo PFR 220 se dispone horizontalmente.

35 En una realización, el reactor 220 de polimerización, o segundo reactor de flujo lineal, puede funcionar en condiciones que permitan que la reacción de polimerización proceda hasta al menos un punto de la inversión de fase antes de que la mezcla de reacción se introduzca a cualquier reactor de polimerización adicional. Como tal el reactor 220 de polimerización se denomina un reactor de inversión de flujo en pistón (PFIR, por sus siglas en inglés). Dicho alternativamente, los reactivos en el reactor 220 de polimerización se someten a la inversión de fase antes de salir del reactor, denominado en este punto PFIR 220.

40 La inversión de fase se refiere a una transformación morfológica que ocurre durante la preparación del HIPS. El suministro para la preparación de HIPS incluye generalmente caucho de polibutadieno y monómero de estireno.

Estos dos componentes son generalmente miscibles. En la fase de producción de pre-inversión, una mezcla de estireno y polibutadieno forma la fase continua con una mezcla de poliestireno y estireno dispersada en la misma. Conforme la reacción de estireno en poliestireno progresa y la cantidad de poliestireno aumenta, se da la inversión de fase, después de la cual la mezcla de poliestireno/estireno forma la fase continua con partículas de caucho dispersas en la misma. Esta inversión de fase da lugar a la formación de partículas de caucho complejas en las que el caucho existe en forma de membranas que rodean dominios ocluidos de poliestireno. El tamaño y la distribución de las partículas de caucho pueden influir en las propiedades físicas y mecánicas del HIPS.

En una realización, el reactor 220 de polimerización puede hacerse funcionar en condiciones que permitan que la reacción de polimerización proceda a cualquier punto antes de que ocurra la inversión de fase. En una realización, el reactor 220 de polimerización se hace funcionar en condiciones previas a la inversión, es decir, la fase continua en el mismo es una solución de estireno-caucho y la fase discontinua es estireno-poliestireno. En otra realización el primer reactor 210 de flujo lineal y el reactor 220 de polimerización se hacen funcionar cada uno en condiciones previas a la inversión. En una realización adicional el primer reactor 210 de flujo lineal, el reactor 220 de polimerización y los PFR inmediatamente sucesivos se hacen funcionar cada uno en condiciones previas a la inversión. En un aspecto, el primer reactor 210 de flujo lineal así como cualquier otro reactor que preceda al PFIR se hacen funcionar cada uno en condiciones previas a la inversión.

El PFIR puede hacerse funcionar en diversos intervalos de temperatura. En una realización, el PFIR se hace funcionar a temperaturas de 110 °C (230 °F) o mayores. En otra realización, el PFIR se hace funcionar a temperaturas de 110 °C a 149 °C (230 °F-300 °F). En una realización más específica, el PFIR se hace funcionar a temperaturas de 115 °C a 138 °C (240 °F - 280 °F). En una realización adicional, el PFIR se hace funcionar a temperaturas de 127 °C a 132 °C (260 °F - 270 °F).

Las características de flujo en pistón pueden ser útiles en un reactor de inversión para optimizar la formación de partículas de caucho. Con referencia de nuevo a la Figura 2, el PFIR 220 puede contener agitadores 224 dirigidos por un motor 222. Dichos agitadores pueden promover la dispersión radial de los reactivos pero no pretenden proporcionar mezcla axial de tal manera que se minimice la mezcla de vuelta en el reactor. En una realización, puede ajustarse una configuración de la hoja del agitador en un reactor de flujo lineal para mejorar las características de flujo en pistón.

Los agitadores de los reactores de flujo en pistón se hacen funcionar para dar una velocidad de cizalla de 8 s<sup>-1</sup> a 175 s<sup>-1</sup>. En una realización, los agitadores de los reactores de flujo en pistón se hacen funcionar a una velocidad de cizalla de 8 s<sup>-1</sup> a 150 s<sup>-1</sup>. En otra realización, los agitadores de los reactores de flujo en pistón se hacen funcionar a una velocidad de cizalla de 8 s<sup>-1</sup> a 90 s<sup>-1</sup>. En una realización, los agitadores de los reactores de flujo en pistón se hacen funcionar a una velocidad de cizalla de 25 s<sup>-1</sup> a 75 s<sup>-1</sup>. En una realización adicional, los agitadores de los reactores de flujo en pistón se hacen funcionar a una velocidad de cizalla de 8 s<sup>-1</sup> a 50 s<sup>-1</sup>. En un aspecto los agitadores del reactor de inversión de flujo en pistón, PFIR, se hacen funcionar a una velocidad de cizalla de menos de 175 s<sup>-1</sup>. En otro aspecto los agitadores del PFIR se hacen funcionar a una velocidad de cizalla de 35 a 90 s<sup>-1</sup>. En un aspecto alternativo los agitadores del PFIR se hacen funcionar a una velocidad de cizalla de 50 a 70 s<sup>-1</sup>. La capacidad de variar la velocidad de cizalla en el punto de inversión dentro del sistema puede dar lugar a una morfología mejorada del producto. El tamaño del reactor, la tasa de producción, la velocidad del agitador y la configuración del agitador son factores que pueden alterarse para controlar la velocidad de cizalla en el punto de inversión dentro del sistema y dar lugar a la morfología mejorada del producto.

Con referencia de nuevo a la Figura 2, se muestra un procedimiento 200 de reactor donde la línea 215 de salida desde el reactor 210 previo a inversión de flujo lineal, PIR, puede dirigirse al reactor 220 de polimerización. La salida del reactor 220 puede dirigirse al segundo reactor 230 de polimerización a través de la línea 225. La salida del reactor 230 puede dirigirse al tercer reactor 240 de polimerización a través de la línea 235. La salida del reactor 240 puede dirigirse al cuarto reactor 250 de polimerización a través de la línea 245. En una realización, cada uno de los reactores de polimerización son reactores de flujo lineal. En otra realización, el primer reactor 220 de polimerización es un reactor de inversión. En una realización adicional, el segundo reactor 230 de polimerización es un reactor de inversión. La polimerización de estireno a poliestireno puede continuar suministrándose la salida del reactor 220 de polimerización a reactores 230, 240 y 250 de polimerización adicionales a través de las líneas 225, 235 y 245, respectivamente. En una realización, los reactores 230, 240 y 250 pueden ser reactores de flujo lineal, tales como reactores de flujo en pistón, que pueden estar también equipados con agitadores dirigidos por motores. En la realización mostrada en la Figura 2, los tres reactores 230, 240 y 250 de flujo lineal se orientan horizontalmente y se conectan en serie al reactor 220 de polimerización según se desee por el usuario. El número, la orientación (por ejemplo, horizontal o vertical) y la conectividad (por ejemplo, en serie o en paralelo) de los reactores de flujo lineal pueden determinarse por un experto en la materia basándose en requisitos tales como la capacidad de producción requerida o el grado de conversión de producto deseado. El polímero HIPS resultante y otros compuestos restantes pueden retirarse del reactor final, por ejemplo, el reactor 250, a través de la línea 255 y en lo sucesivo, el polímero HIPS puede recuperarse y opcionalmente de forma adicional procesarse, tal como convertirse en gránulos.

En una realización, los reactores de flujo lineal incluyen al menos 2 reactores dispuestos en serie situados inmediatamente después del reactor previo a la inversión. En otra realización, de 2 a 10 reactores dispuestos en serie se sitúan inmediatamente después del reactor previo a la inversión. En una realización adicional, 4 reactores

dispuestos en serie se sitúan inmediatamente después del reactor previo a la inversión. Los reactores de flujo lineal pueden disponerse en serie o en paralelo. En una realización, al menos 2 de los reactores de flujo lineal se disponen de manera en paralelo. En una realización alternativa, con referencia a la Figura 2, uno o más de los reactores 210, 220, 230, 240, 250 representan más de un reactor que es paralelo. Por ejemplo el reactor 230 puede representar dos reactores en paralelo y el reactor 240 puede representar tres reactores en paralelo.

La Figura 3 representa un esquema de un sistema 300 reactor para la producción continua de un polímero reforzado de elastómero, en el que el esquema reactor de la Figura 2 está precedido por un tanque 306 de mezclado. En una realización, el sistema 300 reactor es útil para un procedimiento de producción de HIPS continuo. Con referencia a la Figura 3, una mezcla de reacción que comprende estireno, un elastómero tal como caucho de polibutadieno y un iniciador de radical libre puede suministrarse a un tanque 306 de mezclado, a través de una línea o líneas de suministro indicadas generalmente en 305 y puede contener agitadores 318 dirigidos por un motor 316.

En una realización, el tanque 306 de mezclado precede al sistema reactor de flujo lineal de la Figura 2. En la Figura 3, la línea 307 de salida del tanque de mezclado entra en el reactor previo a inversión de flujo lineal, PIR 310. La salida de PIR 310 puede dirigirse a través de la línea 315 a un reactor 320 de polimerización, el reactor de inversión, que puede contener agitadores 324 dirigidos por un motor 322. La salida del reactor 320 puede dirigirse a un segundo reactor 330 de polimerización a través de la línea 325. La salida del reactor 330 puede dirigirse a un tercer reactor 340 de polimerización a través de la línea 335. La salida del reactor 340 puede dirigirse a un cuarto reactor 350 de polimerización a través de la línea 345. La salida del reactor 350 puede salir del procedimiento a través de la línea 355. En una realización, cada uno de los reactores de polimerización son reactores de flujo lineal. En otra realización, el primer reactor 320 de polimerización es un reactor de inversión. En una realización adicional, el segundo reactor 330 de polimerización es un reactor de inversión. La polimerización de estireno a poliestireno puede continuar suministrándose la salida del reactor 320 de polimerización a los reactores 330, 340 y 350 de polimerización adicionales a través de las líneas 325, 335 y 345, respectivamente. En una realización, los reactores 330, 340 y 350 pueden ser reactores de flujo lineal, tales como reactores de flujo en pistón, que pueden equiparse también con agitadores dirigidos por motores. En la realización mostrada en la Figura 3, los tres reactores 330, 340 y 350 de flujo lineal se orientan horizontalmente y se conectan en serie al reactor 320 de polimerización. El número, la orientación (por ejemplo, horizontal o vertical) y la conectividad (por ejemplo, en serie o en paralelo) de los reactores de flujo lineal pueden determinarse por un experto en la materia basándose en requisitos tales como la capacidad de producción requerida o el grado de conversión de producto deseado. El polímero HIPS resultante y cualquier otro compuesto que quede pueden retirarse del reactor final, por ejemplo, el reactor 350, a través de la línea 355 y en lo sucesivo el polímero HIPS puede recuperarse y opcionalmente procesarse de forma adicional, tal como convertirse en gránulos.

En una realización, el tanque 306 de mezclado es un reactor de tanque agitado, tal como un CSTR. En una realización, el volumen interior del tanque de mezclado tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 1:4 a 8:1. En una realización alternativa el volumen del tanque de mezclado tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 1:2 a 4:1. En una realización adicional el volumen del tanque de mezclado tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 1:2 a 2:1. En una realización el porcentaje de nivel de líquido del tanque de mezclado está al 100 % del volumen del tanque. En otra realización el porcentaje de nivel de líquido del tanque de mezclado es del 5 al 99,9 %. En una realización alternativa el porcentaje de nivel de líquido del tanque de mezclado es del 25 al 90 %. En otra realización específica en la que el tanque de mezclado es un CSTR, el nivel del líquido está al nivel más bajo suficiente para sumergir completamente los agitadores del CSTR.

En una realización el tanque 306 de mezclado no se somete a calor desde una fuente externa. En dicha realización, el único calor suministrado al tanque de mezclado es de las corrientes de suministro. En otra realización, el calor se aplica al tanque de mezclado a través de una fuente externa. En un aspecto la fuente de calor externa incluye una camisa de vapor y cualquier otro aparato conocido para calentar un tanque de mezclado. En una realización, una mezcla dentro del tanque de mezclado se calienta a temperaturas de menos de 110 °C (230 °F). En otra realización la mezcla se calienta a temperaturas de 65 °C a 107 °C (150 °F - 225 °F). En una realización adicional la mezcla se calienta a temperaturas de 79 °C a 104 °C (175 °F-220 °F).

La Figura 4 representa un esquema de un sistema 400 reactor para la producción continua de un polímero reforzado de elastómero, en el que el reactor PIR en el esquema reactor de la Figura 2 es un CSTR. En una realización, el sistema 400 es útil para un procedimiento de producción de HIPS continuo. Con referencia a la Figura 4, una mezcla de reacción comprende estireno, un elastómero tal como caucho de polibutadieno y un iniciador de radical libre puede suministrarse a un CSTR 410, a través de una línea o líneas de suministro indicadas generalmente en 405. En una realización alternativa la mezcla de reacción comprende estireno, un elastómero tal como caucho de polibutadieno, un agente de transferencia de cadena y componentes adicionales tales como aquellos conocidos en la técnica para la producción de HIPS. En otra realización, la mezcla de reacción comprende estireno, un elastómero tal como caucho de polibutadieno, una combinación de un iniciador de radical libre y un agente de transferencia de cadena y componentes adicionales tales como aquellos conocidos en la técnica para la producción de HIPS. La selección y la cantidad de iniciador de radical libre, agente de transferencia de cadena y componentes adicionales para la producción de HIPS pueden incluirse como se conoce por un experto en la materia. La línea 405 de suministro puede configurarse para la introducción de la mezcla de reacción a través del lado del reactor, como se muestra en la Figura 4, alternativamente dicha línea de suministro puede configurarse para la introducción de la

mezcla de reacción a través de la parte superior del reactor, alternativamente la línea de suministro puede configurarse para la introducción de la mezcla de reacción a través de cualquier posición a lo largo del recipiente reactor que es compatible con la mezcla de reacción y el equipo reactor.

5 En una realización una mezcla de reacción que se suministra al CSTR puede incluir de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 99 % de estireno, de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 15 % de polibutadieno, de aproximadamente el 0,001 % a aproximadamente el 0,2 % de iniciador de radical libre así como componentes adicionales según se necesite para impartir cualquier propiedad física deseada. Los presentes valores son porcentajes en peso de la composición total.

10 El CSTR 140 contiene un agitador 418 dirigido por un motor 41+. El CSTR puede ser de cualquier tamaño que sea compatible con la escala del procedimiento. El nivel de los contenidos de CSTR puede controlarse bien, reproduciendo una fluctuación mínima en el nivel, dando como resultado un control muy ajustado de la temperatura y otras condiciones del CSTR. En una realización el nivel de líquido del CSTR es del 20 al 100 %. En una realización adicional el nivel de líquido del CSTR es del 40 al 90 %.

15 El CSTR 140 puede hacerse funcionar en condiciones que permitan que la reacción de polimerización proceda a cualquier punto antes de que ocurra la inversión de fase. En una realización, el CSTR 410 se hace funcionar en condiciones previas a la inversión, es decir, la fase continua en el mismo es una solución de estireno-caucho y la fase discontinua es de estireno-poliestireno. En una realización, el CSTR 410, o reactor previo a la inversión, se localiza directamente antes de un reactor de polimerización de tal manera que el polibutadieno de estireno, el iniciador de radical libre y otros componentes se suministran al reactor 410 previo a la inversión y la mezcla que sale del reactor previo a la inversión se suministra posteriormente al reactor 420 de polimerización. En una realización, el CSTR se hace funcionar a temperaturas de menos de 127 °C (260 °F). En otra realización el CSTR se hace funcionar a temperaturas de 104 °C a 127 °C (220 °F - 260 °F).

20 En una realización el reactor 420 de polimerización es un reactor de flujo lineal, tal como un PFR. En una realización el reactor 420 de polimerización, o PFR, se dispone verticalmente. En otra realización el PFR 420 se dispone horizontalmente.

25 En una realización, el reactor 420 de polimerización puede hacerse funcionar en condiciones que permitan que la reacción de polimerización proceda a al menos un punto de la inversión de fase antes de que la mezcla de reacción se introduzca a cualquier reactor de polimerización adicional. Como tal el reactor 420 de polimerización se denomina un reactor de inversión de flujo en pistón (PFIR). Dicho de forma alternativa, los reactores en el reactor 420 de polimerización se someten a inversión de fase antes de salir del reactor, denominado en este punto PFIR 420.

30 En una realización, el reactor 420 de polimerización puede hacerse funcionar en condiciones que permitan que la reacción de polimerización proceda a cualquier punto antes de que ocurra la inversión de fase. En una realización, el reactor 420 de polimerización se hace funcionar en condiciones previas a la inversión, es decir, la fase continua en el mismo es una solución de estireno-caucho y la fase discontinua es de estireno-poliestireno. En otra realización el CSTR 410 y el reactor 420 de polimerización se hacen funcionar en condiciones previas a la inversión. En una realización adicional el CSTR 410, el reactor 420 de polimerización y cualquier PFR inmediatamente sucesivo se hacen funcionar en condiciones previas a la inversión. En un aspecto, el CSTR 410 así como cualquier otro reactor que preceda al PFIR se hacen funcionar cada uno en condiciones previas a la inversión.

35 Con referencia de nuevo a la Figura 4, la línea 415 de salida del CSTR 410 puede dirigirse al primer reactor de polimerización, PFIR 420. El PFIR 420 puede contener agitadores 424 dirigidos por un motor 422. La salida del reactor 420 puede dirigirse al segundo reactor 430 de polimerización a través de la línea 425. La salida del reactor 430 puede dirigirse al tercer reactor 440 de polimerización a través de la línea 435. La salida del reactor 440 puede dirigirse al cuarto reactor 450 de polimerización a través de la línea 445. En una realización, cada uno de los reactores de polimerización son reactores de flujo lineal. En otra realización, el primer reactor 420 de polimerización es un reactor de inversión. En una realización adicional, el segundo reactor 430 de polimerización es un reactor de inversión. La polimerización de estireno a poliestireno puede continuar suministrándose la salida del reactor 420 a los reactores 430, 440 y 450 de polimerización adicionales, de manera en serie, a través de las líneas 425, 435 y 445, respectivamente. En una realización, los reactores 430, 440 y 450 pueden ser reactores de flujo lineal, tales como reactores de flujo en pistón, que pueden equiparse también con agitadores dirigidos por motores. En la realización mostrada en la Figura 4, los tres reactores 430, 440 y 450 de flujo lineal se orientan horizontalmente y se conectan en serie al reactor 420 de polimerización. El número, la orientación (por ejemplo, horizontal o vertical) y la conectividad (por ejemplo, en serie o en paralelo) de los reactores de flujo lineal pueden determinarse por un experto en la materia basándose en requisitos tales como la capacidad de producción requerida o el grado de conversión de producto deseado. El polímero HIPS resultante y cualquier otro compuesto que quede pueden retirarse del reactor final, por ejemplo, el reactor 450, a través de la línea 455 y en lo sucesivo el polímero HIPS puede recuperarse y opcionalmente procesarse de forma adicional, tal como convertirse en gránulos.

40 En una realización, los reactores de flujo lineal incluyen al menos dos reactores dispuestos en serie situados inmediatamente después del reactor previo a inversión CSTR. En otra realización, de 2 a 10 reactores dispuestos en serie se sitúan inmediatamente después del reactor previo a inversión CSTR. En una realización adicional, cuatro

reactores dispuestos en serie se sitúan inmediatamente después del reactor previo a inversión CSTR. Los reactores de flujo lineal pueden disponerse en serie o en paralelo. En una realización, al menos dos de los reactores de flujo lineal se disponen de una manera en paralelo.

5 En una realización, la corriente de producto que deja el reactor de polimerización final se envía a un desvolatilizador para retirar componentes volátiles del producto de polímero fundido antes de una etapa de extrusión. El desvolatilizador puede incluir un precalentador. El desvolatilizador y/o el precalentador pueden elegirse de cualquier diseño de desvolatilizador y diseño de precalentador desvolatilizador adecuados, tales como por ejemplo desvolatilizadores de carcasa y tubo y desvolatilizadores en placa. En una realización el desvolatilizador funciona a temperaturas de 199 °C a 243 °C (390 °F - 470 °F). En una realización adicional el desvolatilizador funciona a  
10 temperaturas de 204 °C a 232 °C (400 °F - 450 °F). Se ha descubierto que la temperatura menor del desvolatilizador puede dar como resultado una morfología mejorada del producto.

En una realización, pueden añadirse aditivos potenciadores de la RAEA a la corriente de suministro inicial de monómero/caucho o en cualquier punto en el procedimiento de polimerización hasta e incluyendo el reactor de polimerización final. Los aditivos que pueden añadirse incluyen poliisobutileno (PIB) y aceite mineral. Una combinación aditiva sinérgica, que puede proporcionar aumentos en las propiedades de RAEA, incluye PIB y aceite mineral. En una realización la combinación de aditivo incluye PIB con una viscosidad en el intervalo de 196-233 cts a 99 °C y aceite mineral. Estos aditivos pueden utilizarse en proporciones variables. En una realización, el aceite mineral está presente en una cantidad del 0,5 % al 3,0 % en peso y el PIB está presente en una cantidad del 0,5 % al 3,0 % en peso en el producto final. En una realización adicional el aceite mineral está presente en la cantidad del  
15 1,0 % en peso al 2,0 % en peso y el PIB está presente en una cantidad del 1,0 % en peso al 2,0 % en peso en el producto final. El PIB puede añadirse en cualquier punto en el procedimiento. En una realización, el PIB se añade a la mezcla de suministro. En otra realización, el PIB se añade antes del PFIR. En una realización alternativa el PIB se añade al procedimiento en una etapa después del PFIR. El uso de PIB con aceite mineral se desvela en las Patentes de EE.UU. N.º 5.861.455, 6.613.837 y 6.822.046.

25 En un aspecto, la presente invención también incluye un procedimiento para controlar el tamaño de partícula de caucho (TPC) y la distribución del tamaño de partícula de caucho (DTPC) en el producto HIPS. El tamaño de partícula de caucho (TPC) y la distribución del tamaño de partícula de caucho (DTPC) son factores clave que pueden determinar si se obtienen la morfología y las propiedades físicas deseables. Se ha descubierto que las morfologías deseables son una función del tamaño de partícula. Cuando las partículas de caucho se vuelven demasiado grandes pueden volverse susceptibles a las fuerzas de cizalla de los agitadores y de cualquier fuerza de cizalla presente en el procedimiento de formación de gránulos dando como resultado una morfología pobre. La morfología pobre es perjudicial para la propiedad de resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (RAEA). Se ha observado que la morfología puede degradarse cuando el TPC es mayor de aproximadamente 7,5 µm. La uniformidad en la DTPC puede dar como resultado una morfología mejorada.

35 También hay una relación entre el TPC y la tenacidad en porcentaje del producto HIPS. Un TPC más grande aumenta la cantidad de tenacidad del producto HIPS, creando de esta manera un compromiso entre la tenacidad y la integridad de la partícula. Para obtener valores de tenacidad altos, es deseable tener un TPC grande, de aproximadamente 7 µm, que tenga morfología deseable.

40 En una realización, la presente invención supera estos obstáculos produciendo TPC cerca de 7 µm, pero menos de 7,5 µm. En una realización, el procedimiento se controla para producir TPC de 5,0 µm a 8,0 µm. En una realización más específica, el procedimiento se controla para producir TPC de 6,0 µm a 8,0 µm. En una realización adicional, el procedimiento se controla para producir TPC de 6,8 µm a 7,5 µm. En una realización alternativa, el procedimiento se controla para producir un TPC de 7,0 µm a 8,0 µm.

45 Las realizaciones de la invención pueden producir un producto con un valor de RAEA de al menos el 10 % de tenacidad retenida, opcionalmente al menos el 15 % de tenacidad retenida, opcionalmente al menos el 20 % de tenacidad retenida, opcionalmente al menos el 25 % de tenacidad retenida. Las realizaciones de la invención pueden producir un producto con un valor de RAEA de al menos el 10 % de tenacidad retenida con menos del 10 % de contenido de caucho. Las realizaciones de la invención pueden producir un producto con un valor de RAEA de al menos el 15 % de tenacidad retenida con menos del 10 % de contenido de caucho. Las realizaciones de la invención pueden producir un producto con un valor de RAEA de al menos el 20 % de tenacidad retenida con menos del 10 % de contenido de caucho. Las realizaciones de la invención pueden producir un producto con un valor de RAEA de al menos el 25 % de tenacidad retenida con menos del 10 % de contenido de caucho.

### Ejemplos

55 Habiéndose descrito las realizaciones de forma general, los siguientes ejemplos se dan como realizaciones particulares de la divulgación y para demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no se destinan a limitar la memoria descriptiva o las reivindicaciones de ninguna manera.



## ES 2 666 002 T3

En una realización el recipiente V-1, como se muestra en las Figuras 5 y 6, es un recipiente agitado, tal como un CSTR. En una realización, el volumen interior de V-1 tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 1:4 a 2:1. En una realización alternativa el volumen del tanque de mezclado tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 1:2 a 2:1. En una realización adicional el volumen del tanque de mezclado tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 1:1 a 2:1.

En una realización el recipiente V-2, como se muestra en las Figuras 5, 6 y 7, es un recipiente agitado, tal como un CSTR. En una realización, el volumen interior de V-2 tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 1:1 a 8:1. En una realización alternativa el volumen del tanque de mezclado tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 2:1 a 6:1. En una realización adicional el volumen del tanque de mezclado tiene una relación a los reactores de flujo lineal de 3:1 a 5:1.

### Ejemplo 1

El poliestireno de alto impacto se produjo usando un procedimiento de primer reactor de inversión de flujo en pistón horizontal (HPFIR). Como se representa en la Figura 5, un procedimiento de línea de base empieza con dos CSTR (V-1, V-2) y después se sigue con tres o cuatro HPFIR (R1 - R4). El caucho usado fue Firestone Dieno 55 (D55) y Tacteno por Lanxess Corp (1202) ambos de Orange, Tejas.

La Tabla 1 contiene resultados de una serie de pruebas usando Lacqreno 7240, un poliestireno HIPS de calidad disponible de Total Petrochemicals Europe, en la configuración de procedimiento de línea de base como se representa en la Figura 5:

**Tabla 1**

Número de prueba	1	2	3	4	5	6	7
Descripción de la muestra	50 % D55 50 % 1202	75 % D55 25 % 1202,	100 % D55	100 % D55 Línea de base	Parte de arriba de suministro y reciclaje de V-2	Agitación de V-2 reducida, 141 s <sup>-1</sup>	Agitación de R1-R4 reducida
Tipo de caucho (Conc. 9 %)	50 % D55 50 % 1202	75 % D55 25 % 1202	100 % D55	100 % D55	100 % D55	100 % D55	100 % D55
Tipo de catalizador/ppm	TBIC 360	TBIC 360	TBIC 360	TBIC 360	TBIC 360	TBIC 360	TBIC 360
Diluyentes de V2, %	6,3	6,9	6,5	6,7	6,6	6,6	6
NDM, ppm	120	120	120	72	72	72	96
Sólidos de V1, %	16	16,8	16,4	16,7	15,3	16,4	16,3
Sólidos de V2, %	36,6	31	37,5	32,1	29,5	28,6	28,4
Sólidos de R1, %	52,9	51	50,7	44,4	49	52,6	50,9
Sólidos de R2, %	66,5	63,8	65,1	66,2	60	66,3	63,2
Sólidos de R3, %	72,5	68,8	73,8	69,4	70	72	72,4
Sólidos de R4, %	75,5	70	79,2	75,3	75	78,5	78,2
Tasa de producción (lb/h)	91	91	91,5	91	91	91	93
Impacto de Gardner	82,8	100,5	116,8	125,6	133,6	119,6	136,7
Impacto de Izod con muescas	3,47	3,35	3,17	3,02	2,9	3,04	3,19
Tasa de flujo en estado fundido	3,97	4,15	4,01	4,43	4,38	4,37	3,88
Tamaño de partícula de caucho	5,22	4,41	4,51	3,62	3,65	3,84	3,83
Módulo de tensión	235100	232700	235900	266600	257100	240000	245100
Resistencia de tensión @ rendimiento	3146	3254	3242	3177	3017	3368	3328
Resistencia de tensión @ rotura	3049	3011	3122	2989	2937	3190	3059

(continuación)

Número de prueba	1	2	3	4	5	6	7
Descripción de la muestra	50 % D55 50 % 1202	75 % D55 25 % 1202,	100 % D55	100 % D55 Línea de base	Parte de arriba de suministro y reciclaje de V-2	Agitación de V-2 reducida, 141 s-1	Agitación de R1-R4 reducida
Elongación @ rotura	52,5	50,8	50,1	57,3	56,5	50,9	49,4
Módulo de flexión	354600	353900	346000	288700	277900	347700	344200
Resistencia de flexión	6987	7146	7191	5884	5752	7409	7349
Índice de hinchazón	14	13	13	13	12	13	13
Contenido de Gel	20,11	21,39	21,75	23,45	24,23	23,51	23,78
Injerto	130,4	143,6	151,4	167,4	171	167,2	171,5
Gel: Caucho	2,30	2,44	2,51	2,67	2,71	2,67	2,71
Mn	81837	82096	77559	75205	72569	76731	76165
Mw	196983	196432	188307	178653	173682	182794	183167
Polidispersión	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Brillo, 20°	7,7	10,8	12,5	17,8	19,7	16,1	20,7
Brillo, 60°	33	42,5	47,2	55,6	58,7	52,6	59
Contenido de caucho % en peso	8,73	8,78	8,65	8,77	8,94	8,8	8,76
Aceite mineral % en peso	3,12	3,2	3,04	3,28	3,14	3,34	3,12
RPVF	29,8	27,5	29,9	28,3	31,1	29,6	
RPVF/% de Pbu	3,41	3,13	3,46	3,23	3,48	3,36	

**Ejemplo 2**

5 Los ensayos se realizaron después usando nuevas configuraciones como se representa en las Figuras 6 y 7. La Figura 6 se representa teniendo un primer CSTR (V-1) seguido de un primer y segundo HPFIR (R-1 y R-2) seguidos de un segundo CSTR (V-2) seguido de un tercer y cuarto HPFIR (R-3 y R-4). Se seleccionaron dos calidades, PS 825E y PS 7240 de calidades de poliestireno HIPS comerciales disponibles de Total Petrochemicals Europe, para estos ensayos.

10 Se llevaron a cabo cuatro pruebas usando la calidad 7240. La prueba 8 usó el procedimiento de la configuración, como se muestra en la Figura 6. La prueba 9 fue la misma que la 8, pero con V-1 retirado de tal manera que el suministro se envió a R-1, como se muestra en la Figura 7. La prueba 10 fue la misma que la 9, pero se añadió un iniciador, peróxido TBIC M75. La prueba 11 fue la misma que la 10, pero con la adición de NMD.

La Tabla 2 muestra las condiciones clave del procedimiento y las propiedades resultantes. Entre las cuatro pruebas, la Prueba 10 exhibe la mejor relación Gel:Caucho y flexibilidad (bajo módulo y alta elongación en la rotura).

15

**Tabla 2**

N.º de Prueba	8	9	10	11
Descripción	7240 térmico, V-1 en servicio	7240 térmico, V-1 derivado	7240 / TBIC, V-1 derivado	7240/TBIC + NDM, V-1 derivado
¿V-1 en servicio?	Sí	No	No	No
¿V-2 en servicio?	Sí	Sí	Sí	Sí
Iniciador	-	-	TBICM75	TBICM75
Conc. de iniciador, ppm			150	150
NDM [ppm]	-	-	-	150
Agitador R-2, velocidad de cizalla s <sup>-1</sup>	50	100	116	200

(continuación)

N.º de Prueba	8	9	10	11
Descripción	7240 térmico, V-1 en servicio	7240 térmico, V-1 derivado	7240 / TBIC, V-1 derivado	7240/TBIC + NDM, V-1 derivado
% de sólidos de R-2	27,7	22,2	26,8	28,6
Tasa de producción, lb/h	68	82	92	83
Velocidad de flujo en estado fundido	2,7	3	3,7	3,5
TBC en gránulos	3,9	4,4	4,6	7,3
Módulo de tensión, psi	258900	278420	252460	259360
Elongación @ rotura, %	42,4	37,4	48,5	50,3
Módulo de flexión, psi	311940	298980	285990	229400
Índice de hinchazón	11	10	12	14
Contenido de Gel	23,72	23,02	24,74	21,54
Injerto	182,1	175	206,1	159,9
Gel: Caucho	2,88	2,75	3,06	2,60
RPVF	20,9	20,8	24,4	23,3
RPVF/% de Pbu	2,53	2,49	3,02	2,81

### Ejemplo 3

5 En el Ejemplo 3 los reactores V-1 y V-2 se retiraron, dando como resultado ningún CSTR en el procedimiento, como se representa en la Figura 8. Este cambio produjo una mejora en la relación Gel:Caucho. Se llevaron a cabo once pruebas. La Prueba 12 usó la nueva configuración, pero retirando V-1 y V-2, como se muestra en la Figura 8. La Prueba 13 fue la misma que la Prueba 12, pero se inició con Lupersol L233. La Prueba 14 fue la misma que la Prueba 12, pero se inició con TBIC (TBIC se usó de la Prueba 14 a la Prueba 22). La Prueba 15 fue la misma que la Prueba 14 pero con temperaturas de R-1 y R-2 muy altas, 129 °C y 140 °C, respectivamente, y con una tasa de flujo de reciclaje baja fija a 14 lb/h. La Prueba 16 fue la misma que la Prueba 15 pero utilizando un esquema de control de nivel antes que un reciclaje fijo, dando como resultado una tasa de flujo de reciclaje mucho mayor (32,5 lb/h) que la de la Prueba 15. La Prueba 17 fue la misma que la Prueba 16 pero con una tasa de producción de menos del 10 % para elevar la conversión final y para reducir el flujo de reciclaje a 15 lb/h. En la Prueba 18, la agitación se disminuyó a 50 s<sup>-1</sup> de 133 s<sup>-1</sup> en R-2 y 33 s<sup>-1</sup> de 67 s<sup>-1</sup> en R-3 y R-4. En la Prueba 19 hubo otra caída en la agitación, con 25 s<sup>-1</sup> en R-2 y 17 s<sup>-1</sup> en R-3 y R-4. La Prueba 20 fue la misma que la Prueba 17 pero usó caucho D55 en lugar de D70. La Prueba 21 fue la misma que la Prueba 17 pero usó caucho Taktano 380 y una agitación baja en R-3 (50 frente a 133 s<sup>-1</sup>, para elevar el TPC). La Prueba 22 fue la misma que la Prueba 21 pero con agitación en R-2 de 100 s<sup>-1</sup>.

20 La Tabla 3 muestra los resultados del Ejemplo 3. La Tabla 3 también muestra que los procedimientos del Ejemplo 3 lograron una mayor relación Gel:Caucho en comparación con el procedimiento de la técnica anterior en la Tabla 1 y del procedimiento del Ejemplo 2 en la Tabla 2.

Las primeras tres pruebas, la Prueba 12 a la Prueba 14, confirman que los iniciadores son beneficiosos para una mayor eficacia de caucho.

Tabla 3A

N.º de Prueba	12	13	14	15
Descripción	7240 térmico	7240 w/ L233	7240 w/ TBIC	7240 w/ TBIC, reciclaje bajo
¿V-1 en Servicio?	No	No	No	No
¿V-2 en Servicio?	No	No	No	No
Iniciador		L233	TBICM75	TBICM75
Conc. de Iniciador, ppm		100	150	100
Agitación de R-2, velocidad de cizalla s <sup>-1</sup>	150	200	116	116
Tasa de producción, lb/h	56	63	64	81

ES 2 666 002 T3

(continuación)

N.º de Prueba	12	13	14	15
Descripción	7240 térmico	7240 w/ L233	7240 w/ TBIC	7240 w/ TBIC, reciclaje bajo
Tasa de flujo en estado fundido	3,6	4,3	3,8	5,3
TPC en gránulos	4,1	4	4	4,7
Módulo de tensión, psi	258000	251200	231430	211670
Elongación @ Rotura, %	49,3	58,4	51,3	46,4
Módulo de flexión, psi	288400	283100	252240	233000
Índice de hinchazón	12	12	12	12
Contenido de Gel	24,87	24,88	27,51	28,99
Injerto	182	203,5	218,8	215,4
Gel: Caucho	2,8	3,03	3,19	3,15
RPVF	21,3	26,7	28	31,6
RPVF/% de Pbu	2,41	3,26	3,24	3,44

Tabla 3B

N.º de Prueba	16	17	18	19
Descripción	7240 w/ TBIC, nivel controlado	El mismo que el 16 pero w/ mínimo flujo de reciclaje	El mismo que el 17 pero w/ agitación lenta	El mismo que el 17 pero w/ agitación lenta
¿V-1 en Servicio?	No	No	No	No
¿V-2 en Servicio?	No	No	No	No
Iniciador	TBICM75	TBICM75	TBICM75	TBICM75
Conc. de Iniciador, ppm	100	100	100	100
Agitación de R-2, velocidad de cizalla s <sup>-1</sup>	150	133	50	25
Tasa de producción, lb/h	73	66	63	68
Tasa de flujo en estado fundido	4,7	5,6	5,2	8,3
TPC en gránulos	3,9	3,8	5,6	7
Módulo de tensión, psi	249040	244850	219990	213820
Elongación @ Rotura, %	54,8	52,5	61,5	58,9
Módulo de flexión, psi	268300	272000	245000	235390
Índice de hinchazón	13	13	13	13
Contenido de Gel	24,91	25,99	28,06	29,28
Injerto	195,2	208	226,6	247,7
Gel: Caucho	2,95	3,08	3,27	3,48
RPVF	26,9	27,2	31,1	31,1
RPVF/% de Pbu	3,19	3,22	3,6	3,69

Tabla 3C

N.º de Prueba	20	21	22
Descripción	Mismo que el 17 pero w/ caucho D55	Mismo que el 17, caucho 380 agit. R2 50 s <sup>-1</sup>	Mismo que 21, caucho 380 agit. R2 100 s <sup>-1</sup>
¿V-1 en Servicio?	No	No	No
¿V-2 en Servicio?	No	No	No
Iniciador	TBICM75	TBICM75	TBICM75
Conc. de Iniciador, ppm	100	100	100
Agitación de R-2, velocidad de cizalla s <sup>-1</sup>	133	50	100
Tasa de producción, lb/h	67	62	64
Tasa de flujo en estado fundido	5,9	5,2	6,4
TPC en gránulos	3,5	4,2	3,2
Módulo de tensión, psi	244970	245170	246750
Elongación @ Rotura, %	54,7	53,5	59
Módulo de flexión, psi	267960	259740	266040
Índice de hinchazón	12	12	11
Contenido de Gel	25,68	28,57	28,59
Injerto	205,3	238,1	233,6
Gel:Caucho	3,05	3,38	3,40
RPVF	30,4	29,5	26,3
RPVF/% de Pbu	3,61	3,49	3,12

La Tabla 4 compara los resultados de la Prueba 14 con la Prueba 10. Las condiciones usadas en la Prueba 14 son casi idénticas a aquellas de la Prueba 10, pero hay una diferencia en la configuración del procedimiento. V-2 se retira de las pruebas del Ejemplo 3 entero, incluyendo la Prueba 14. La Prueba 10 fue el producto de mejor rendimiento antes de las pruebas del Ejemplo 3. Como se muestra en la Tabla 4, la Prueba 14 exhibe mejor relación Gel:Caucho que la Prueba 10.

5

Tabla 4: Comparación de la Prueba 10 y la Prueba 14

N.º Prueba	Prueba 10	Prueba 14
Descripción	7240 w/ TBIC	7240 w/ TBIC
¿V-1 en Servicio?	No	No
¿V-2 en Servicio?	Yes	No
Iniciador	TBICM75	TBICM75
Conc. de Iniciador, ppm	150	150
Agitación de R-2, velocidad de cizalla s <sup>-1</sup>	116	116
R-2 % sólidos	26,8	28,8
Tasa de producción, lb/h	92	64
Tasa de flujo en estado fundido	3,7	3,8
TPC en gránulos	4,6	4
Módulo de tensión, psi	252460	231430
Elongación @ Rotura, %	48,5	51,3
Módulo de flexión, psi	285990	252240
Índice de hinchazón	12	12
Contenido de Gel	24,74	27,51
Injerto	206,1	218,8

ES 2 666 002 T3

(continuación)

N.º de Prueba	Prueba 10	Prueba 14
Descripción	7240 w/ TBIC	7240 w/ TBIC
Gel: Caucho	3,06	3,19
RPVF	24,4	28
RPVF/% de Pbu	3,02	3,24

**Ejemplo 4**

- 5 El poliestireno de alto impacto se produjo usando un procedimiento de primer reactor de inversión de flujo en pistón vertical (VPFIR). Se llevaron a cabo ensayos para determinar los valores de RAEA del producto del procedimiento VPFIR. Los resultados están en la Tabla 5, a continuación:

**Tabla 5**

N.º de Prueba	23	24	25	26	27	28	29	30
Producto/ Descripción	8260	8260	hi PFIR sólidos	V-2	26 + TBIC	Caucho D55	Hi PFIR Agit.	29, sin TBIC
¿V-2 en servicio?	No	No	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Tipo de iniciador					TBICM 75	TBICM 75	TBICM 75	
Iniciador [ppm]					50	75	75	
NDM [ppm]	0	200	100	100	100	220	220	160
Tipo de caucho	D70	D70	D70	D70	D70	D55	D55	D55
caucho (% en peso)	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Aceite Mineral, %	2	2	2	2	2	2	2	2
Velocidad de cizalla de agitación de PFIR s <sup>-1</sup>	108	141	140	140	141	141	170	141
Sólidos PFIR, %	28	24,3	32,8	33,4	31,3	34	34	35,7
Tasa de flujo de reciclaje	19	25	21,7	26,8	21	14	16	17,8
Tasa de producción, lb/h	76	71	73	74	78	76	76	80
TPC en gránulos, μ (Volumen)	5,85	8,77	9,08	8,08	8,17	8,86	8,12	9,07
Flujo en estado fundido, dg/10min	3,3	4,3	3,6	3,2	2,9	3,7	3,5	3,2
Módulo de tensión	224640	243370	257850	255100	251260	276970	278140	277200
Módulo de flexión	292850	267340	284890	284810	287240	310130	306890	313040
Índice de hinchazón	13	15	14	10	11	13	13	12
Gel: Caucho	2,79	2,58	2,65	2,97	2,80	2,48	2,54	2,39
Contenido de caucho	8,33	8,44	8,32	7,99	8,3	8,43	8,21	9,03
RPVF	33,6	37,1	35,1	30,6	33,1	31,4	30,6	31,2
RPVF/% Pbu	4,03	4,40	4,22	3,83	3,99	3,72	3,73	3,46
RAEA, % de dureza retenido	1	4,6	2,5	1,3	4,2	2,6	2,3	2,5

El ensayo que utilizó un primer reactor de inversión de flujo en pistón vertical dio como resultado peores valores de RAEA.

**Ejemplo 5**

5 El poliestireno de alto impacto se produjo usando un procedimiento de HPFIR que tenía cuatro reactores de flujo en pistón horizontales, como se muestra en la Figura 8, en los que el segundo reactor horizontal fue el reactor de inversión. El producto que dejaba el cuarto reactor se envió a dos desvolatilizadores y los componentes volátiles retirados de los desvolatilizadores se reciclaron al suministro. Se realizaron diez pruebas, las Pruebas 31-40, en el procedimiento.

10 Como se muestra en la Tabla 6, las Pruebas 37-40 mostraron el aumento más grande en RAEA. En la Prueba 37, se añadió PIB al suministro para determinar su efecto en la RAEA. La adición de PIB aumentó el valor de RAEA al 21,4 %. La prueba 38 se realizó con las mismas condiciones que la Prueba 37, pero sin retirar NDM. Esto redujo el TPC a 6,81 µm y la RAEA fue la segunda más alta al 25,6 %. La Prueba 39 se realizó con las mismas condiciones que la Prueba 38, pero con menores temperaturas de desvolatilizador, que dieron como resultado la mayor RAEA al 27,5 %.

15 El rendimiento de RAEA del producto de este procedimiento fue muy alto, teniendo un valor de aproximadamente el 26,5 %. Estos resultados se lograron solamente con el 5,55 % de caucho, un TPC de aproximadamente 6,8 µm y un contenido de aceite mineral a PIB de 2:2. Las condiciones de procedimiento clave asociadas a este rendimiento son agitación a baja velocidad de cizalla, alto contenido en sólidos y alta temperatura durante la inversión. Las distribuciones de TPC fueron significativamente más estrechas que aquellas típicamente obtenidas en inversión CSTR.

20 La adición del 2 % de PIB duplicó el rendimiento de RAEA del 10,9 al 21,4 %. Este rendimiento de RAEA muy alto es más que suficiente para aplicaciones de alimentos con tapa caliente.

El rendimiento de RAEA aumenta de aproximadamente el 1,5 al 12 % cuando el TPC aumenta de aproximadamente 4 a 7 µm. Sin embargo, el uso de PIB más que duplica el rendimiento de RAEA para TPC más de 7 µm,

25

**Tabla 6A**

Número de Prueba	31	32	33	34
Configuración de flujo	HPFIR	HPFIR	HPFIR	HPFIR
Producto/Comentarios	Línea base	NDM baja conc		
<b>Composiciones de suministro</b>				
Tipo de iniciador/[ppm]	TBIC/100	TBIC/100	L531/100	L531/100
NDM [ppm]	0	100	0	0
Tipo de caucho	T710	T710	T71 0	T710
Caucho (% en peso)	8,2	8,2	8,2	8,2
Aceite Mineral, %	2	2	2	2
PIB, %	0	0	0	0
<b>Condiciones de suministro</b>				
Agitación de R-1 s <sup>-1</sup>	150	150	150	150
Agitación de R-2 s <sup>-1</sup>	100	50	50	50
Agitación de R-3 s <sup>-1</sup>	33	33	33	33
Agitación de R-4 s <sup>-1</sup>	33	33	33	33
Tasa de flujo de reciclaje, lb/h	29	20,3	18	17,5
Tasa de producción, lb/h	60	68	68	68
<b>Sólidos de Reactor</b>				
Sólidos R-1,%	16	16,2	17	17,5
Sólidos R-2,%	30	33,8	33	35
Sólidos R-3,%	52,4	55	57	61
Sólidos R-4,%	77	86	87	86

ES 2 666 002 T3

(continuación)

<b>Datos de TPC a lo largo del procedimiento</b>				
R-1 TPC, $\mu\text{m}$	30,07	50	48,6	46,95
R-2 TPC, $\mu\text{m}$	2,56	8,45	4,75	6,06
R-3 TPC, $\mu\text{m}$	2,73	9,64	5,3	6,95
R-4 RPS, $\mu\text{m}$	3,05	10,11	5,44	7,41
DV1 RPS, $\mu\text{m}$			5,24	6,92
<b>Caracterización del producto</b>				
Flujo en estado fundido, dg/10 min	4,45	4,2	3,22	3,4
Contenido de caucho, %	8,52	8,58	8,32	8,57
TPC de gránulos, mm	2,73	8,82	5,12	6,55
Índice de hinchamiento	10	14	10	10
Contenido de Gel	27,9	25,5	29,8	31,1
Mn	68375	69151	67555	66118
Mw	180153	178272	180612	
Polidispersión	2,6	2,6	2,7	2,7
RPVF	28,2	35,8	36,6	40
RPVF/caucho	3,31	4,17	4,40	4,67
Ruptura de Izod tipo con mella	17	2,06	1,62	1,63
Módulo de tensión	255193	233134	221436	215765
Resistencia de tensión @ rendimiento	3107	2511	2604	2480
Resistencia de tensión @ rotura	3274	3190	3567	3342
Elongación @ rotura	46,5	57,4	65,2	55,7
Módulo de flexión	275550	259081	243284	236660
Resistencia de flexión	6400	5668	5874	5684
Tenacidad RAEA sin tratar		815	1119	1090
Tenacidad RAEA tratada		175	45	65
RAEA, % de tenacidad retenida		21,5	4	6

Tabla 6B

Número de Prueba	35	36	37	38
Configuración de flujo	HPFIR	HPFIR	HPFIR	HPFIR
Producto/Comentarios				
<b>Composiciones de suministro</b>				
Tipo de iniciador/[ppm]	L531/100	L531/100	L531/100	L531/100
NDM [ppm]	50	50	50	0
Tipo de caucho	T710	T710	T710	T710
Caucho (% en peso)	8,2	8,2	8,2	8,2
Aceite Mineral, %	2	2	2	2
PIB, %	0	0	2	2
<b>Condiciones de suministro</b>				
Agitación de R-1 $\text{s}^{-1}$	150	150	150	150
Agitación de R-2 $\text{s}^{-1}$	50	50	50	50
Agitación de R-3 $\text{s}^{-1}$	33	33	33	33
Agitación de R-4 $\text{s}^{-1}$	33	33	33	33



ES 2 666 002 T3

(continuación)

<b>Condiciones de suministro</b>				
Tasa de flujo de reciclaje, lb/h	21,1	21,0	22,2	22,5
Tasa de producción, lb/h	68	67	67	67
<b>Sólidos de Reactor</b>				
Sólidos R-1,%	16,8	15,5	16,4	16,7
Sólidos R-2,%	33,9	34	33,7	34,8
Sólidos R-3,%	54,6	47	56	54,3
Sólidos R-4,%	82,4	85	81,9	84,8
<b>Datos de TPC a lo largo del procedimiento</b>				
R-1 TPC, $\mu\text{m}$	30,2	80	59,92	41,11
R-2 TPC, $\mu\text{m}$	6,29	8,48	8,68	6,13
R-3 TPC, $\mu\text{m}$	7,34	9,77	10,32	7,18
R-4 RPS, $\mu\text{m}$	7,94	10,37	10,97	7,78
DV1 RPS, $\mu\text{m}$	7,25	9,8	8,49	7,23
<b>Caracterización del producto</b>				
Flujo en estado fundido, dg/10 min	3,76	4,05	4,79	4,22
Contenido de caucho, %	8,53	8,41	8,6	8,51
TPC de gránulos, mm	7,07	8,82	8,95	6,81
Índice de hinchamiento	11	11	12	11
Contenido de Gel	31	30,8	29,3	29,4
Mn	65753	66589	67634	67162
Mw	177539	172753	170991	173722
Polidispersión	2,7	2,6	2,5	2,6
RPVF	40,7	40,9	39,4	39,9
RPVF/caucho	4,77	4,86	4,58	4,69
Ruptura de Izod tipo con mella	1,63	1,76	2,03	2,04
Módulo de tensión	211718	210802	205107	206588
Resistencia de tensión @ rendimiento	2348	2329	2284	2367
Resistencia de tensión @ rotura	3348	3371	3128	3174
Elongación @ rotura	62,3	63	71,7	70,5
Módulo de flexión	235965	231541	229205	228699
Resistencia de flexión	5413	5386	5070	5134
Tenacidad RAEA sin tratar	1219	1036	1203	1125
Tenacidad RAEA tratada	139	113	257	288
RAEA, % de tenacidad retenida	11,4	10,9	21,4	25,6

Tabla 6C

Número de Prueba	39	40
Configuración de flujo	HPFIR	HPFIR
Producto/Comentarios		
<b>Composiciones de suministro</b>		
Tipo de iniciador/[ppm]	L531/100	L531/100
NDM [ppm]	0	0
Tipo de caucho	T710	T710

(continuación)

<b>Composiciones de suministro</b>		
Caucho (% en peso)	8,2	8,2
Número de Prueba	39	40
Aceite Mineral, %	2	1
PIB, %	2	2,5
<b>Condiciones de suministro</b>		
Agitación de R-1 s <sup>-1</sup>	150	150
Agitación de R-2 s <sup>-1</sup>	50	50
Agitación de R-3 s <sup>-1</sup>	33	33
Agitación de R-4 s <sup>-1</sup>	33	33
Tasa de flujo de reciclaje, lb/h	26,3	21,4
Tasa de producción, lb/h	66	66
<b>Sólidos de Reactor</b>		
Sólidos R-1,%	16	16,7
Sólidos R-2,%	35,5	34,4
Sólidos R-3,%	55,5	55,5
Sólidos R-4,%	85	86
<b>Datos de TPC a lo largo del procedimiento</b>		
R-1 TPC, µm	31,54	26,69
R-2 TPC, µm	5,97	6,61
R-3 TPC, µm	6,84	7,51
R-4 RPS, µm	7,45	8,13
DV1 RPS, µm	7,06	7,48
<b>Caracterización del producto</b>		
Flujo en estado fundido, dg/10 min	5,55	3,92
Contenido de caucho, %	8,54	8,56
TPC de gránulos, mm	6,87	7,04
Índice de hinchamiento	13	11
Contenido de Gel	27,17	29,89
Mn	67925	65946
Mw	172861	172092
Polidispersión	2,5	2,6
RPVF	40,3	40,3
RPVF/caucho		
Ruptura de Izod tipo con mella	4,72	4,71
Módulo de tensión	2,18	1,89
Resistencia de tensión @ rendimiento	222803	206092
Resistencia de tensión @ rotura	2424	2605
Elongación @ rotura	2943	3260
Módulo de flexión	74,9	64,2
Resistencia de flexión	245981	227091
Tenacidad RAEA sin tratar	5123	5412
Tenacidad RAEA tratada	1234	1227
RAEA, % de tenacidad retenida	339	247
RPVF/caucho	27,5	20,1

**Ejemplo 6**

5 El poliestireno de alto impacto se produjo usando un procedimiento HPFIR que tenía un pequeño CSTR como el reactor previo a la inversión, seguido de cuatro reactores de flujo en pistón horizontales tales como los mostrados en la Figura 4. El pequeño volumen de trabajo del CSTR, 410, permite que el reactor alcance una temperatura de reactor alta evitando que los contenidos del reactor se inviertan. Una alta temperatura en 410 estrecha la diferencia de temperatura entre el reactor 420 de inversión y el CSTR 410, dando como resultado una temperatura menor usada en el reactor 420 de inversión. Las pruebas 41-47 se usaron en este esquema de procedimiento. Las condiciones de procedimiento y los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 7.

10 El uso de 410 como un PIR mueve la inversión a 420, permitiendo que los cuatro PFR (420, 430, 440, 450) corran a altas tasas de conversión. Los resultados de estas Pruebas, mostrados en la Tabla 7, indican que: el uso del CSTR 410 pequeño como el reactor previo a la inversión da como resultado un aumento del 18 % en la tasa de producción. El TPC de los gránulos es un factor clave en la decisión de si el producto tendrá una morfología deseable; las partículas de caucho que tengan un tamaño mayor de aproximadamente 7,5 µm son más susceptibles a una morfología peor. Hay una relación positiva entre el TPC y el valor de RAEA medido como % de tenacidad retenida. Hay un compromiso entre el TPC y la integridad de la partícula; para obtener valores de tenacidad retenida altos, es deseable tener gran TPC (aproximadamente 7 µm) pero partículas de caucho mayores de aproximadamente 7,5 µm son más susceptibles a una peor morfología; y un aumento en la carga de PIB da como resultado una disminución en la resistencia a la flexión.

20 Se ha probado que el PIB es beneficioso mejorando la RAEA. El aumento de la concentración de PIB deprimió la resistencia a la flexión de los productos de RAEA. Parece haber una relación inversa entre el porcentaje de tenacidad retenida y la resistencia a la flexión.

**Tabla 7A**

Número de Prueba	41	42	43	44
Producto/Descripción/Comentarios	V-1/HPFIR	L531/233 Cat.	L531/233 Cat.	L531/233 Cat.
<b>Suministro</b>				
Tipo de iniciador	L531	L531 /L233	L531/L233	L531/ L233
iniciador [ppm]	100	80/40	80/40	80/40
NDM [ppm]				
Caucho D70 (% en peso)	8,2	8,2	8,2	8,2
Aceite Mineral, %	1	1	1	1
PIB, %	2,5	2,5	2,5	2,5
Nivel de V-1, %	53	53	53	45
Agitación de R-1 s <sup>-1</sup>	50	50	33	33
Agitación de R-2 s <sup>-1</sup>	50	50	33	33
Agitación de R-3 s <sup>-1</sup>	33	33	33	33
Agitación de R-4 s <sup>-1</sup>	33	33	33	33
<b>Tasa de producción/TPC/ Flujo en fundido</b>				
Tasa de producción, lb/h	77	79	77	78
TPC de gránulos, µm	6,07	5,86	7,12	7,81
Intervalo de TPC de gránulos	1,169	1,059	1,111	1,654
Flujo en estado fundido, dg/10 min	5,1	5,7	5,4	6,4
<b>Propiedades del producto</b>				
Movimiento rápido	100,2	98,9	90,4	79,3
Impacto de Izod de mella	2,3	1,9	1,9	1,9
Módulo de tensión	220260	214080	203450	198310
Resistencia de tensión @ rendimiento	2670	2580	2420	2410
Resistencia de tensión @ rotura	2970	2920	2940	2910
Elongación @ rotura	64,6	60,8	58,5	57,1
Módulo de flexión	241010	238850	227430	222700

ES 2 666 002 T3

(continuación)

Número de Prueba	41	42	43	44
<b>Propiedades del producto</b>				
Resistencia de flexión	5390	5270	5100	5120
Índice de hinchamiento	14	13	13	14
Gel: Caucho	3,07	3,29	3,32	3,19
Contenido de caucho	8,79	8,68	8,83	8,79
RPVF	36,7	37,4	40,3	40,8
RPVF/% Pbu	4,18	4,31	4,56	4,64
Tenacidad RAEA sin tratar	1059	862	953	990
Tenacidad RAEA tratada	90	113	259	267
RAEA, % de tenacidad retenida	8,5	13,1	27,2	27

Tabla 7B

Número de Prueba	45	46	47
Producto/Descripción/Comentarios	Ref 41, w/NDM	1 % aceite & PIB, NDM	Ref 45, pero sin NDM
<b>Suministro</b>			
Tipo de iniciador	L531 / L233	L531 / L233	L531 / L233
iniciador [ppm]	80 / 40	80 / 40	80 / 40
NDM [ppm]	40	40	
Caucho D70 (% en peso)	8,2	8,2	8,2
Aceite Mineral, %	1	1	1
PIB, %	2,5	1	1
Nivel de V-1, %	53	53	53
Agitación de R-1 s <sup>-1</sup>	50	50	50
Agitación de R-2 s <sup>-1</sup>	50	50	50
Agitación de R-3 s <sup>-1</sup>	33	33	33
Agitación de R-4 s <sup>-1</sup>	33	33	33
<b>Tasa de producción/TPC/ Flujo en fundido</b>			
Tasa de producción, lb/h	79	79	78
TPC de gránulos, µm (volumen)	7,48	8,6	5,97
Intervalo de TPC de gránulos	1,127	1,368	1,086
Flujo en estado fundido, dg/10 min	6,9	6,5	6,3
<b>Propiedades del producto</b>			
Módulo de tensión	206340	208570	215350
Resistencia de tensión @ rendimiento	2420	2430	2570
Resistencia de tensión @ rotura	2870	3150	3120
Elongación @ rotura	61,2	55,5	55,6
Módulo de flexión	229880	231620	239500
Resistencia de flexión	5120	5390	5650
Índice de hinchamiento	14	13	12
Gel: Caucho	3,17	3,45	3,63
Contenido de caucho	8,67	8,74	8,53

(continuación)

Número de Prueba	45	46	47
<b>Propiedades del producto</b>			
RPVF	37	37,7	36,1
RPVF/% Pbu	4,27	4,31	4,23
Tenacidad RAEA sin tratar	943	830	875
Tenacidad RAEA tratada	230	80	33
RAEA, % de tenacidad retenida	24,4	9,6	3,8

**Ejemplo 7**

5 El poliestireno de alto impacto se produjo usando un procedimiento de HPFIR que tenía cuatro reactores de flujo en pistón horizontales en los que el segundo reactor horizontal era el reactor de inversión. El producto que deja el cuarto reactor se envió a dos desvolatilizadores y los componentes volátiles retirados de los desvolatilizadores se reciclaron al suministro. La muestra 38 del Ejemplo 5 logró excelente utilización del caucho y rendimiento de RAEA. La Muestra 38 se fabricó con una temperatura del reactor elevada, 149 °C (300 °F), en el reactor de inversión. La alta temperatura produjo un contenido de sólidos muy alto en el reactor (34,8 %) y en consecuencia un TPC promedio de gránulos muy alto, 6,81 µm. En este Ejemplo, la Muestra 38 se reprodujo a una menor temperatura. Las

10 cinco Pruebas se ejecutaron a la nueva temperatura más baja. En la Tabla 8, las condiciones y los resultados de los ensayos se comparan con la Prueba 38 del Ejemplo 5.

La reproducción de la Muestra 38 del Ejemplo 5 a una menor temperatura logró una utilización del caucho ligeramente menor aunque satisfactoria. Una mezcla de catalizadores de baja y alta temperatura a una relación 1:1 no produjo mejores o peores resultados que un único sistema catalizador de temperatura baja.

15

En la muestra 52, se utilizó una temperatura del reactor de inversión elevada, 143 °C (290 °F) y el suministro fue idéntico al suministro en 38, excepto que no se usó PIB en la muestra 52. La muestra 52 logró distribuciones de tamaño de partícula más estrechos para los contenidos de reactor y un tamaño de partícula de caucho de 7,76; sin embargo, la distribución del tamaño de partícula fue amplia en los gránulos de producto, indicando una degradación de la morfología en las fases de producción finales. Los resultados de la muestra 52 se indican en el gráfico de la Figura 10.

20

Dos formulaciones, Lacqreno 8260, disponible de Total Petrochemicals Europe, y Lacqreno 8260 con un 2 % de PIB, se usaron en este Ejemplo y en el Ejemplo 5. Los valores de tenacidad retenida en porcentaje de las dos formulaciones se representan frente al TPC en la Figura 9 para las Pruebas 33-39, 48, 50 y 51. Son evidentes dos relaciones; una para 8260 y la otra para 8260 modificado con PIB. Como puede observarse a partir de la Figura 9, el 8260 modificado con PIB, indicado por los puntos de gráfico de diamantes, exhibe una tenacidad retenida en porcentaje mucho mayor que el 8260 convencional, como se indica por los puntos de gráfico de cuadrados.

25

El efecto del TPC en la RAEA puede observarse a partir de la Figura 9. Tanto para el 8260 como para el 8260 modificado con PIB la tenacidad retenida en porcentaje aumenta conforme el TPC aumenta hasta un TPC de aproximadamente 7 µm. Para Pruebas que tienen un TPC mayor que 8 µm se ve una disminución en la tenacidad retenida en porcentaje y por lo tanto también ocurre una disminución en los valores de RAEA.

30

**Tabla 8A**

Número de Prueba	38	48	49
<b>Producto/Descripción/Comentarios</b>			531/233 mixto
Tipo de iniciador	L531	L531	L531 / L233
iniciador [ppm]	100	100	50 / 50
NDM [ppm]			
Caucho D70 (% en peso)	8,2	8,2	8,2
Aceite Mineral, %	2	2	2
PIB, %	2	2	2
Agitación de R-2 s <sup>-1</sup>	50	50	50
Tasa de producción, lb/h	67	65	58
Tasa de flujo en estado fundido	4,2	5,8	4

ES 2 666 002 T3

(continuación)

Número de Prueba	38	48	49
Tamaño de partícula de caucho	6,81	5,57	4,87
Módulo de tensión	206590	211850	229730
Resistencia de tensión @ rendimiento	2370	2450	2620
Resistencia de tensión @ rotura	3170	2880	3020
Elongación @ rotura	70,5	58,1	65,6
Módulo de flexión	228700	233770	2470040
Resistencia de flexión	5130	5020	5380
Índice de hinchamiento	11	12	12
Gel:Caucho	3,41	3,24	3,10
Contenido de caucho	8,51	8,53	8,51
RPVF	39,9	35,5	33,8
RPVF/% Pbu	4,69	4,16	3,97
Tenacidad RAEA sin tratar	1125	954	
Tenacidad RAEA tratada	288	154	
RAEA, % de tenacidad retenida	25,6	16,1	

Tabla 8B

Número de Prueba	50	51	52
Producto/Descripción/Comentarios	Ref 48		
Tipo de iniciador	L531 / L233		
iniciador [ppm]	50 / 50		
NDM [ppm]			30
Caucho D70 (% en peso)	8,2	8,2	8,2
Aceite Mineral, %	2	2	2
PIB, %	2		
Agitación de R-2 s <sup>-1</sup>	50	50	50
Tasa de producción, lb/h	66	61	61
Tasa de flujo en estado fundido	3,6	3,7	3,6
Tamaño de partícula de caucho	5,54	6,2	7,76
Módulo de tensión	211040	221570	211820
Resistencia de tensión @ rendimiento	2430	2510	2380
Resistencia de tensión @ rotura	3020	3100	3130
Elongación @ rotura	64,1	44,1	44,7
Módulo de flexión	224000	240550	230200
Resistencia de flexión	5070	5390	5340
Índice de hinchamiento	11	10	10
Gel:Caucho	3,26	3,47	3,61
Contenido de caucho	9,02	8,51	8,59
RPVF	36,4	36,7	40,2
RPVF/% Pbu	4,04	4,31	4,68
Tenacidad RAEA sin tratar	1128	1016	
Tenacidad RAEA tratada	246	50	
RAEA, % de tenacidad retenida	21,8	4,9	

**Ejemplo 8**

5 El poliestireno de alto impacto se produjo usando un procedimiento de HPFIR y un procedimiento de HPFIR que tiene un CSTR pequeño como el reactor previo a la inversión, seguido de cuatro reactores de flujo en pistón horizontales, tal como se muestra en la Figura 4. Este ejemplo muestra que cada procedimiento de HPFIR produce resinas que tienen utilización de caucho superior con RAEA y ductilidad comparables, en comparación con los procedimientos anteriores como se muestra en la Figura 5, incluso a una carga de caucho menor. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9**

Número de Prueba	53	54
Muestra	HPFIR	V-1 + HPFIR
NDM [ppm]		
Tipo de caucho	D70	D70
Caucho (% en peso)	8,2	8,2
Aceite mineral, %	2	2
PIB, %	2	2
TPC de gránulos, $\mu\text{m}$ (volumen)	5,53	6,19
Intervalo de TPC de gránulos	1,106	1,08
Flujo en estado fundido, dg/10 min	3,7	3,8
Contenido de caucho, medido	8,78	8,88
Aceite mineral NIR	2,26	2,31
Tasa de producción, lb/h	65	70
Movimiento rápido	117,6	104,7
Módulo de tensión	212230	221150
Resistencia de tensión @ rendimiento	2540	2430
Resistencia de tensión @ rotura	3050	2920
Elongación @ rotura	60,4	67,5
Módulo de flexión	235340	237720
Resistencia de flexión	5270	5220
Índice de hinchamiento	10	11
Contenido de Gel	31,93	31,9
Gel: Caucho	3,64	3,59
RPVF	38,5	40,6
RPVF/%Pbu	4,38	4,57
Mn	69150	76430
Mw	184490	182430
Polidispersión	2,7	2,4
Tenacidad RAEA sin tratar	1192	1165
Tenacidad RAEA tratada	142	328
RAEA, % de tenacidad retenida	11,9	28,2

**10 Ejemplo 9**

15 El poliestireno de alto impacto se produjo usando un procedimiento de HPFIR y un procedimiento de HPFIR que tiene un CSTR pequeño como el reactor previo a la inversión, seguido de cuatro reactores de flujo en pistón horizontales, tal como se muestra en la Figura 4, junto con un precalentador desvolatilizador antes del desvolatilizador. Las pruebas se ejecutaron a diversas temperaturas del precalentador desvolatilizador para observar su efecto en las características del producto. Después del precalentador desvolatilizador estaba un desvolatilizador que tiene una temperatura de aceite de la camisa de 249 °C (480 °F). Este ejemplo muestra que cambiar las condiciones del desvolatilizador puede producir resinas que tienen propiedades de RAEA mejoradas como se

muestra en la Figura 11. Las pruebas que tienen una temperatura de precalentador desvolatilizador de 232 °C (450 °F) o menos produjeron un producto que tenía RAEA en exceso del 30 % de tenacidad retenida. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Número de Prueba	55	56	57	58	59
	Fig 4	Fig 4	Fig 4	Fig 4	Fig 4
Descripción de la muestra	1 CSTR - 4HPF	1CSTR-4HPF	1CSTR-4HPF	1 CSTR - 4HPF	1 CSTR - 4HPF
Tipo de caucho (Conc.)	D70 (8,2wt%)	D70 (8,2wt%)	D70 (8,2wt%)	D70 (8,2wt%)	D70 (8,2wt%)
Tipo de Iniciador	L531 /L233	L531/L233	L531/L233	L531 / L233	L531/ L233
Iniciador ppm	80/40	80/40	80/40	80/40	80/40
NDM, ppm	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
PIB, %	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
Velocidad de cizalla de agitación del reactor de inversión s <sup>-1</sup>	60	60	60	60	60
Temp del Precalentador DV °C	254	243	232	221	210
Temp de la camisa DV °C	248	246	248	248	248
Tasa de producción, lb/h	76	78	78	77	76
Tasa de flujo en estado fundido	3,1	3,3	3,5	3,8	3,9
Tamaño de partícula de caucho	5,61	6,21	6,18	6,25	5,98
Módulo de tensión	197310	194520	197750	198860	201890
Elongación @ rotura	62,4	58,5	63,4	62,9	56,2
Módulo de flexión	219980	218690	219100	219650	221750
Índice de hinchamiento	10	11	11	11	10
Contenido de Gel					
Injerto					
Gel:Caucho	4,23	3,62	3,73	3,55	4,07
Contenido de caucho % en peso	8,65	8,83	8,81	8,74	8,74
Aceite Mineral % en peso					
RPVF	42,2	42,7	41,1	43,4	42,6
RPVF/% Pbu	4,88	4,84	4,67	4,97	4,87
RAEA, % de tenacidad retenida	13,2	22,4	32,6	37	40,3

5

Una comparación de las diversas configuraciones y condiciones se muestra en la Tabla 11. La Prueba 4 se usa como la línea de base en la que dos reactores CSTR se siguen por cuatro reactores HPF, como se ilustra en la Figura 5. La inversión de fase se da en el segundo reactor CSTR. La Prueba 10 se usa como una configuración como en la Figura 7 en la que dos reactores HPF, que tienen la inversión de fase en el segundo reactor, se sigue por un CSTR y dos reactores HPF, dando como resultado injerto y relación gel: caucho aumentados. Las Pruebas 17 y 18 se realizaron con cuatro reactores HPF como se muestra en la Figura 8 dando como resultado valores aumentados de injerto, relación gel:caucho, RPVF y RPVF/% Pbu.

10

La Prueba 24 utilizó un reactor de inversión vertical y dio como resultado un valor de RAEA pobre del 4,6 % de tenacidad retenida. La Prueba 36 se realizó con cuatro reactores HPF como se muestra en la Figura 8 dando como resultado un valor de RAEA aumentado del 10,9 % de tenacidad retenida. Las Pruebas 37 y 39 se realizaron con cuatro reactores HPF como se muestra en la Figura 8 y la adición de PIB dio como resultado valores de RAEA aumentados de más del 21 % de tenacidad retenida. Las Pruebas 44 y 54 se realizaron con un CSTR pequeño (de no inversión) seguido de cuatro reactores HPF como se muestra en la Figura 4 y la adición de PIB dio como

15



## ES 2 666 002 T3

resultado valores de RAEA aumentados de más del 26 % de tenacidad retenida. Las Pruebas 58 y 59 se realizaron con un CSTR pequeño (de no inversión) seguido de cuatro reactores HPF como se muestra en la Figura 4 y la adición de un desvolatilizador que tenía una temperatura reducida, dando como resultado valores de RAEA aumentados de más del 35 % de tenacidad retenida.

5

**Tabla 11A**

Número de Prueba	4	10	17	18
	Fig 5	Fig 7	Fig 8	Fig 8
Descripción de la muestra	Línea de base 2 CSTR-4HPF	2HPF-1 CSTR-2HPF	4HPF	4HPF
Tipo de caucho (Conc.)	D55 (9 %)			
Tipo de Iniciador/ppm	TBIC /360	TBIC /150	TBIC /100	TBIC / 100
NDM, ppm	72	0,0		
PIB, %				
Velocidad de cizalla de agitación del reactor de inversión s <sup>-1</sup>		116	133	50
Tasa de producción, lb/h	91	92	66	63
Tasa de flujo en estado fundido	4,43	3,7	5,6	5,2
Tamaño de partícula de caucho	3,62	4,6	3,8	5,6
Módulo de tensión	266600	252460	244850	219990
Elongación @ rotura	57,3	48,5	52,5	61,5
Módulo de flexión	288700	285990	272000	245000
Índice de hinchamiento	13	12	13	13
Contenido de Gel	23,45	24,74	25,99	28,06
Injerto	167,4	206,1	208	226,6
Gel:Caucho	2,67	3,06	3,08	3,27
Contenido de caucho % en peso	8,77			
Aceite Mineral % en peso	3,28			
RPVF	28,3	24,4	27,2	31,1
RPVF/% Pbu	3,23	3,02	3,22	3,6
RAEA, % de tenacidad retenida				

**Tabla 11B**

Número de Prueba	24	36	37	39
	Reactor inv vert	Fig 8	Fig 8	Fig 8
Descripción de la muestra	Reactor inv vert	4HPF	4HPF	4HPF
Tipo de caucho (Conc.)	D70	T710 (8,2 %)	T710 (8,2 %)	T710 (8,2 %)
Tipo de Iniciador/ppm	--	L531 / 100	L531/ 100	L531 /100
NDM, ppm	200	50	50	0,0
PIB, %	--	0	2,0	2,0
Velocidad de cizalla de agitación del reactor de inversión s <sup>-1</sup>	141	50	50	50
Tasa de producción, lb/h	71	67	67	66
Tasa de flujo en estado fundido	4,3	4,05	4,79	5,55
Tamaño de partícula de caucho	8,77	8,82	8,95	6,87
Módulo de tensión	243370	210802	205107	222803
Elongación @ rotura		63,0	71,7	74,9
Módulo de flexión	267340	231541	229205	245981
Índice de hinchamiento	15	11	12	13

(continuación)

Número de Prueba	24	36	37	39
	Reactor inv vert	Fig 8	Fig 8	Fig 8
Contenido de Gel		30,84	29,3	27,17
Injerto				
Gel:Caucho	2,58			
Contenido de caucho % en peso	8,44	8,41	8,6	8,54
Aceite Mineral % en peso		2,23	2,22	2,06
RPVF	37,1	40,9	39,4	40,3
RPVF/% Pbu	4,4	4,86	4,58	4,72
RAEA, % de tenacidad retenida	4,6	10,9	21,4	27,5

Tabla 11C

Número de Prueba	44	54	58	59
	Fig 4	Fig 4	Fig 4	Fig 4
Descripción de la muestra	1 CSTR-4HPF	1CSTR-4HPF	1 CSTR-4HPF	1CSTR-4HPF
Tipo de caucho (Conc.)	D70 (8,2 %)	D70 (8,2 %)	D70 (8,2 %)	D70 (8,2 %)
Número de Prueba	L531 / 80 L233 / 40		L531 / 80 L233 / 40	L531 / 80 L233 / 40
NDM, ppm	0,0	0,0		
PIB, %	2,5	2,0		
Velocidad de cizalla de agitación del reactor de inversión s <sup>-1</sup>	33		60	60
Temp del Pre calentador DV			430	410
Tasa de producción, lb/h	78	70	77	76
Tasa de flujo en estado fundido	6,4	3,8	3,8	3,9
Tamaño de partícula de caucho	7,81	6,19	6,25	5,98
Módulo de tensión	198310	221150	198860	201890
Elongación @ rotura	57,1	67,5	62,9	56,2
Módulo de flexión	222700	237720	219650	221750
Índice de hinchamiento	14	11	11	10
Contenido de Gel	28,0	31,9	31,0	35,6
Injerto				
Gel:Caucho	3,19	3,59	3,55	4,07
Contenido de caucho % en peso	8,79	8,89	8,74	8,74
Aceite Mineral % en peso	1,0	2,31		
RPVF	40,8	40,6	43,4	42,6
RPVF/% Pbu	4,64	4,57	4,97	4,87
RAEA, % de tenacidad retenida	27	28,2	37	40,3

5 Pueden lograrse RAEA y utilización del caucho mejoradas usando un procedimiento que tenga tres o más reactores de flujo en pistón horizontales en los que el reactor de inversión es uno de los reactores de flujo en pistón horizontales. La capacidad de aislar el reactor de inversión y hacerlo funcionar a una velocidad de agitación controlada puede mejorar el control del tamaño de partícula de caucho y la morfología deseados. Una ventaja de más reactores y más pequeños es la capacidad de controlar la velocidad de agitación en la inversión. El uso de múltiples reactores HPF permite un procedimiento más controlado en el que la cantidad de reacciones previas a la inversión, de inversión y posteriores a la inversión pueden controlarse en un grado mayor, permitiendo un control mayor del tamaño de partícula de caucho, la utilización de caucho y la morfología resultante y las propiedades físicas. Los valores de RAEA pueden mejorarse adicionalmente con la adición de PIB con los procedimientos descritos en el presente documento. Los valores de RAEA pueden mejorarse adicionalmente por el uso de un precalentador desvolatilizador a temperatura reducida con el procedimiento descrito en el presente documento. En

10

una realización los valores de RAEA pueden mejorar con el uso de un precalentador desvolatilizador a temperaturas de 480 °F o menos con los procedimientos descritos en el presente documento. Las realizaciones pueden incluir el uso de un desvolatilizador precalentador a temperaturas de 238 °C (460 °F) o menos, opcionalmente 227 °C (440 °F) o menos, opcionalmente 221 °C (430 °F) o menos, opcionalmente 215 °C (420 °F) o menos.

5 DETERMINACIÓN DEL % DE GEL Y EL ÍNDICE DE HINCHAMIENTO

El índice de hinchamiento del poliestireno de alto impacto se determina como la relación en peso del gel hinchado (extraído con tolueno) al peso del gel seco. El contenido de gel se determina como peso seco del gel (después de la extracción con tolueno de la muestra de poliestireno) dividido por el peso total de la muestra. Habitualmente se informa como un porcentaje.

10 DETERMINACIÓN DEL % DE INJERTO Y EL % DE CAUCHO

El poliestireno libre (sin injertar, sin reticular) se separa de los "insolubles" (es decir, caucho, poliestireno injertado y reticulado) mediante extracción con metiletilcetona (MEK). El residuo resultante se disuelve en diclorometano y el % de caucho se determina.

15 La relación % de Injerto: Caucho se define como el peso de poliestireno injertado dividido por el peso de caucho, multiplicado por 100.

El porcentaje de caucho en HIPS se determina haciendo reaccionar los dobles enlaces en el caucho con monocloruro de yodo (ICI) en exceso. La cantidad de caucho que se somete a la reacción se determina por una valoración de vuelta del ICI en exceso con tiosulfato patrón y la comparación con una valoración blanco del ICI.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA RAEA

20 Descripción: las barras de tensión se exponen a margarina (sin sal) durante tiempos variables en un horno a 65 °C (149 ± 2 °F). La RAEA se determina midiendo la elongación en porcentaje. La RAEA usando la tenacidad retenida se determina por la comparación de las barras de tensión expuestas y no expuestas. La escala de RAEA usando la tenacidad retenida como se usa en el presente documento es: 0-9 pobre; 10-19 buena; 20-30 muy buena; y >30 excelente.

25 Preparación de la muestra: Las muestras se moldean por compresión de acuerdo con procedimientos ASTM. Diez barras de tensión se moldean preferentemente sin liberación del molde de silicona. Aceite, grasa u otros químicos no deben entrar en contacto con las barras a ensayar. Las superficies a exponerse a margarina no deben tocarse. Las barras de muestra deben permitirse asentarse durante una hora antes de ensayar.

30 Ensayo: las barras de tensión se posicionan en un portamuestras. Las barras se limpian con un fino recubrimiento de margarina ±2,54 cm desde su punto medio (es decir, se esparce sobre aproximadamente 5,08 cm de la muestra). Las muestras se exponen en un horno a 65 °C (149 °F). La margarina se limpia de las muestras tan pronto como se retiran del horno. Las muestras se dejan asentar durante una a dos horas antes de determinar el porcentaje de elongación por procedimientos ASTM. La deformación máxima se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula (ASTM D-790): Deformación =  $(6Dd/L^2)$  donde D = desviación máx. del haz central, L = tramo de apoyo y d = profundidad o espesor de la muestra.

35 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE RPVF

El compuesto de polímero final se envía al análisis mecánico dinámico (AMD). A partir de los resultados de AMD puede calcularse la fracción de volumen de fase de caucho RPVF utilizando técnicas analizadas en la publicación de Stephane Jouenne y col. en Macromolecules 2008, volumen 41, páginas 9823-9830.

40 NORMATIVAS DE ENSAYO Y NOTAS:

- 1) NDM se refiere a n-dodecilmercaptano
- 2) Impacto de Izod ensayado por ASTM D256
- 3) Flujo en estado fundido ensayado por ASTM D1238
- 4) El tamaño de partícula de caucho en micrómetros se midió a partir de un analizador Malvern 2000 con metil etil cetona como disolvente.
- 45 5) Propiedades de tensión ensayadas por ASTM D638
- 6) Propiedades de flexión ensayadas por ASTM D790
- 7) Índice de hinchazón, Contenido de gel e Injerto se describen en el presente documento y en la Patente de EE.UU. 4.777.210 que se incorpora por referencia en su totalidad.
- 50 8) TBIC se usa para referirse al peróxido orgánico Luperox TBIC M75 disponible de Arkema Inc. de Filadelfia, PA.
- 9) Los valores de RAEA se determinan de acuerdo con la Patente de EE.UU. 4.777.210, que se incorpora por referencia en su totalidad.
- 10) Todos los ensayos se realizan por normativas ASTM salvo que se especifique de otra manera.

55

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de poliestireno de alto impacto, que comprende:
- 5 suministrar al menos estireno, un elastómero y un iniciador de radical libre, a preferentemente en primer lugar un tanque de mezclado y después a un primer reactor de flujo lineal para formar una mezcla de reacción;  
 5 polimerizar la mezcla de reacción en el primer reactor de flujo lineal a un punto por debajo del punto al que ocurre la inversión de fase para producir una primera mezcla de polimerización;  
 suministrar la primera mezcla de polimerización desde el primer reactor de flujo lineal a un segundo reactor de flujo lineal;  
 10 polimerizar la primera mezcla de polimerización en el segundo reactor de flujo lineal a al menos un punto de inversión de fase de la mezcla para producir una segunda mezcla de polimerización; y  
 suministrar la segunda mezcla de polimerización desde el segundo reactor de flujo lineal a al menos un tercer reactor de flujo lineal para la polimerización posterior a la inversión de la segunda mezcla de polimerización;  
**caracterizado porque** los agitadores de los reactores de flujo lineal se hacen funcionar para dar una velocidad de cizalla de 8 a 175 s<sup>-1</sup>.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además una corriente de producto que deja el al menos tercer reactor de flujo lineal, en el que la corriente de producto tiene un valor de RAEA, determinado de acuerdo con la Patente de EE.UU. 4.777.210, de al menos el 20 % de tenacidad retenida.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una corriente de producto deja el al menos tercer reactor de flujo lineal teniendo un TPC mayor de 5 µm o un TPC entre 5 µm y 8 µm, en el que el TPC se mide por un analizador  
 20 Malvern 2000 con metil etil cetona como disolvente.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- suministrar al menos estireno, un elastómero y un iniciador de radical libre a un tanque de mezclado para formar una mezcla de reacción;  
 suministrar la mezcla de reacción desde el tanque de mezclado a un primer reactor de flujo lineal.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la mezcla de reacción en el tanque de mezclado se mantiene a una temperatura menor de 110 °C.
6. El procedimiento de la reivindicación 4, que comprende además una corriente de producto que deja el al menos tercer reactor de flujo lineal, en el que la corriente de producto tiene un valor de RAEA, determinado de acuerdo con la Patente de EE.UU. 4.777.210, de al menos el 10 % de tenacidad retenida.
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la corriente de producto tiene un TPC mayor de 5 µm o entre 5 µm y 8 µm, en el que el TPC se mide por un analizador Malvern 2000 con metil etil cetona como disolvente.
8. Un procedimiento de producción de poliestireno de alto impacto, que comprende:
- suministrar al menos estireno, un elastómero y un iniciador de radical libre a un CSTR para formar una mezcla de  
 35 reacción;  
 polimerizar la mezcla de reacción en el CSTR a un punto por debajo del punto al que ocurre la inversión de fase para producir una primera mezcla de polimerización;  
 suministrar la primera mezcla de polimerización desde el CSTR a un primer reactor de flujo lineal;  
 polimerizar la primera mezcla de polimerización en el primer reactor de flujo lineal a al menos un punto de  
 40 inversión de fase de la mezcla para producir una segunda mezcla de polimerización; y  
 suministrar la segunda mezcla de polimerización desde el primer reactor de flujo lineal a al menos un segundo reactor de flujo lineal para la polimerización posterior a la inversión de la segunda mezcla de polimerización;  
**caracterizado porque** los agitadores de los reactores de flujo lineal se hacen funcionar para dar una velocidad de cizalla de 8 a 175 s<sup>-1</sup>.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la mezcla de reacción en el CSTR se calienta a temperaturas  
 45 menores de 127 °C.
10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que una corriente de producto deja el al menos segundo reactor de flujo lineal y se envía a un desvolatilizador que funciona a temperaturas menores de 243 °C.
11. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende además una corriente de producto que deja el al menos un segundo reactor de flujo lineal, en el que la corriente de producto tiene un valor de RAEA, determinado de  
 50 acuerdo con la Patente de EE.UU. 4.777.210, de al menos el 10 %.
12. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la corriente de producto tiene un TPC mayor de 5 µm o entre 5 µm y 8 µm, en el que el TPC se mide por un analizador Malvern 2000 con metil etil cetona como disolvente.

**FIG. 1**  
TÉCNICA ANTERIOR

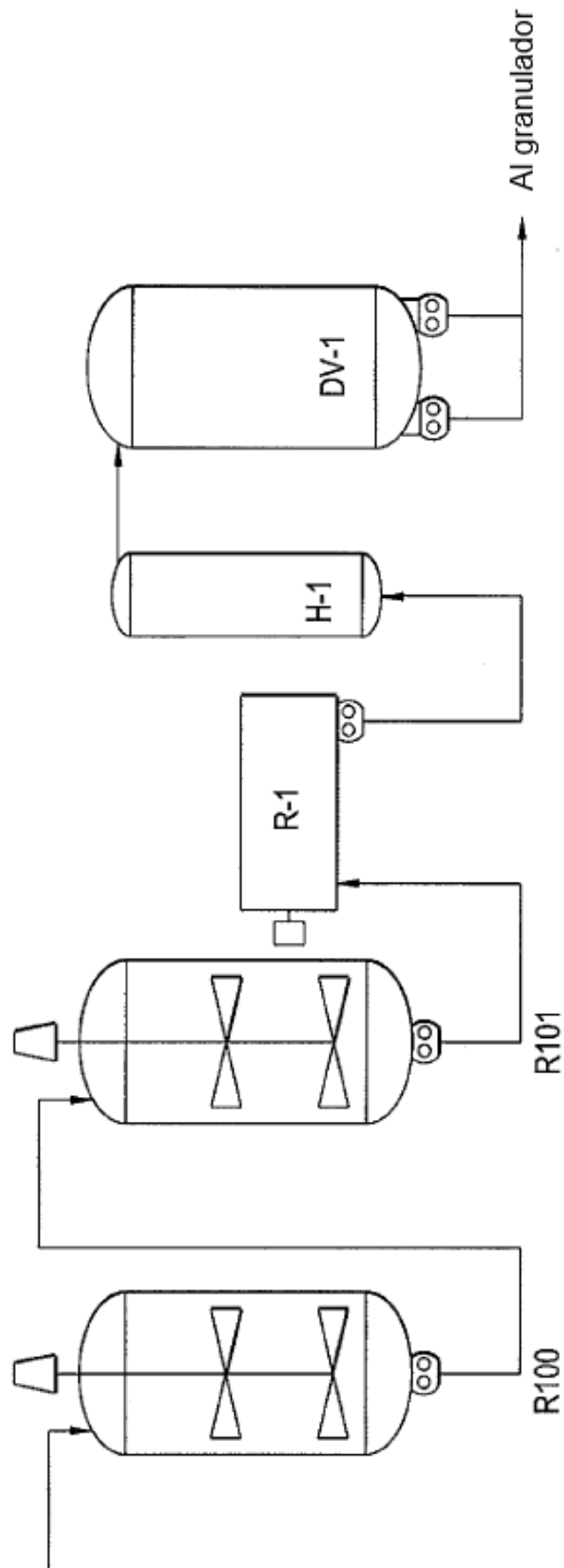


FIG. 2

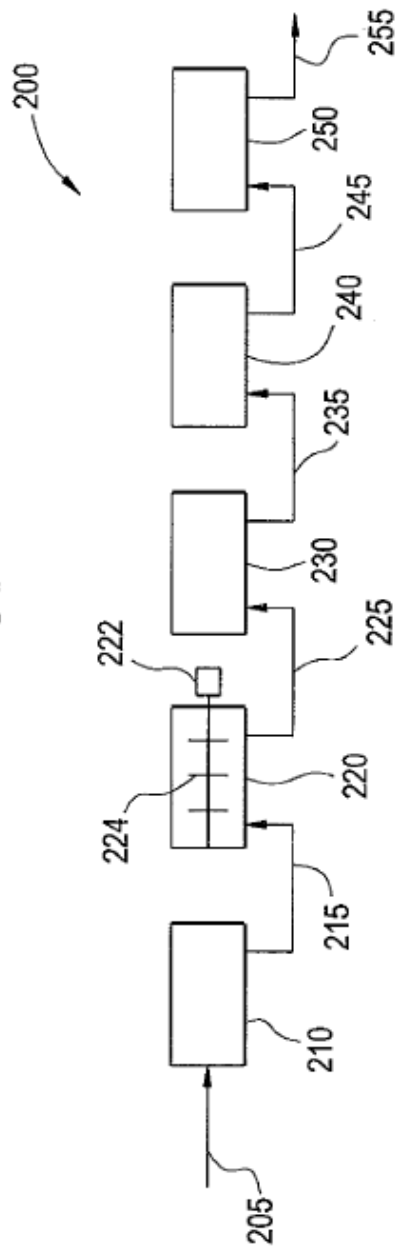


FIG. 3

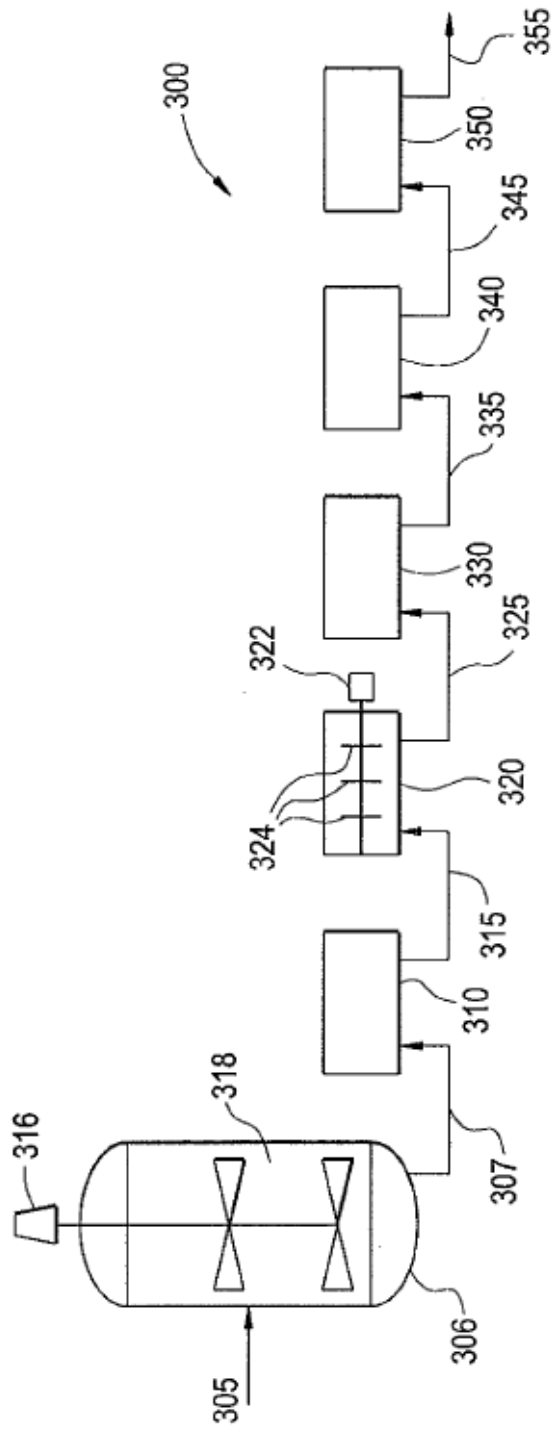


FIG. 4

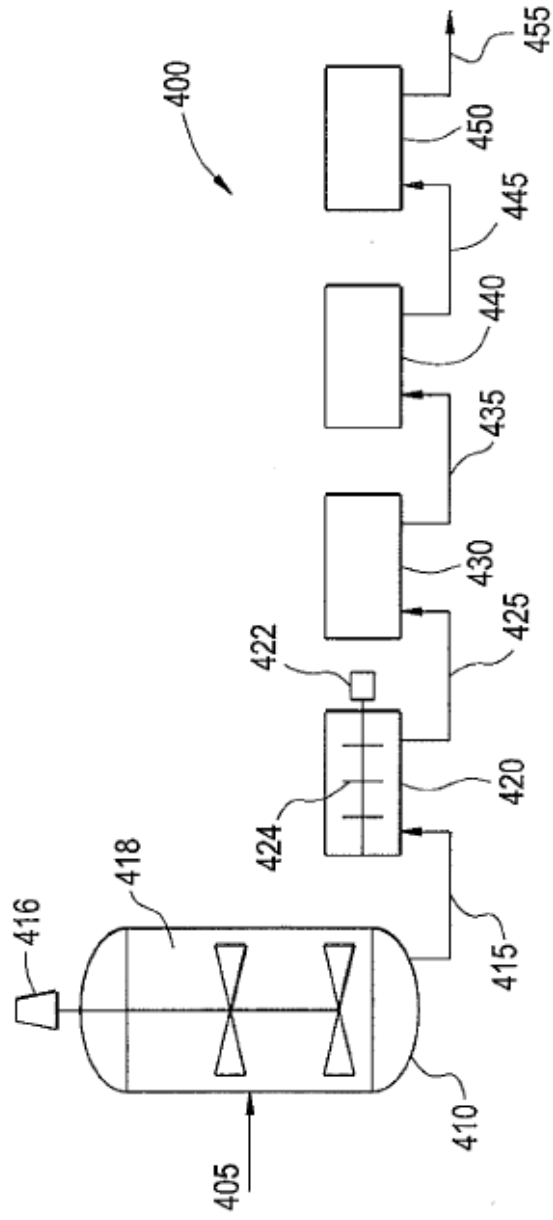




FIG. 5

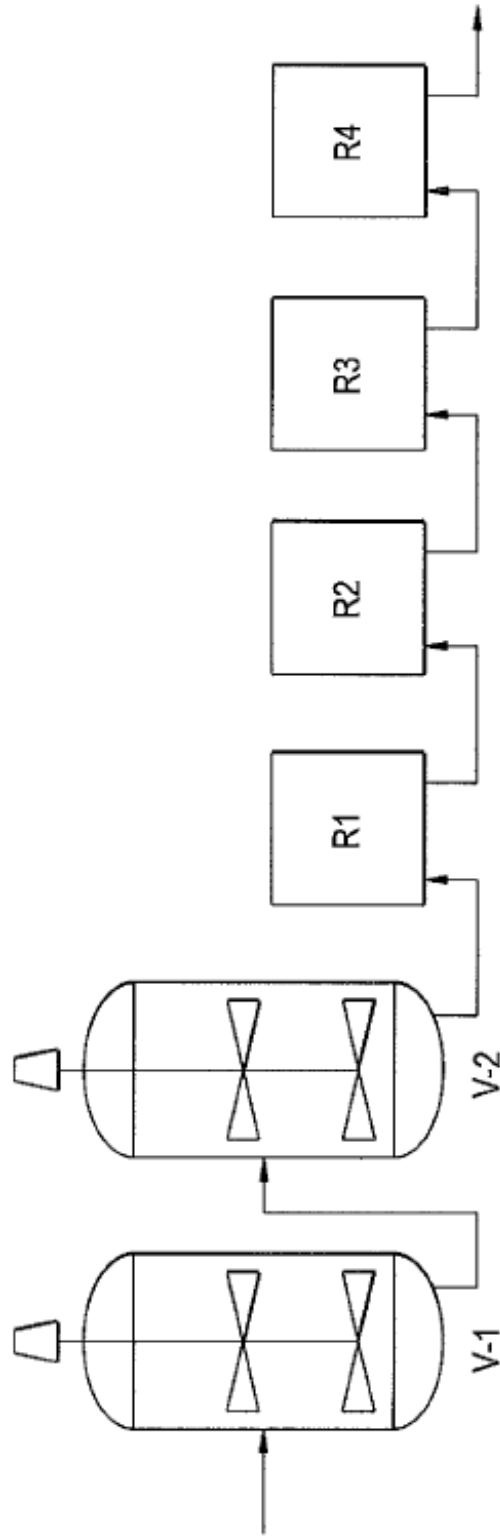


FIG. 6

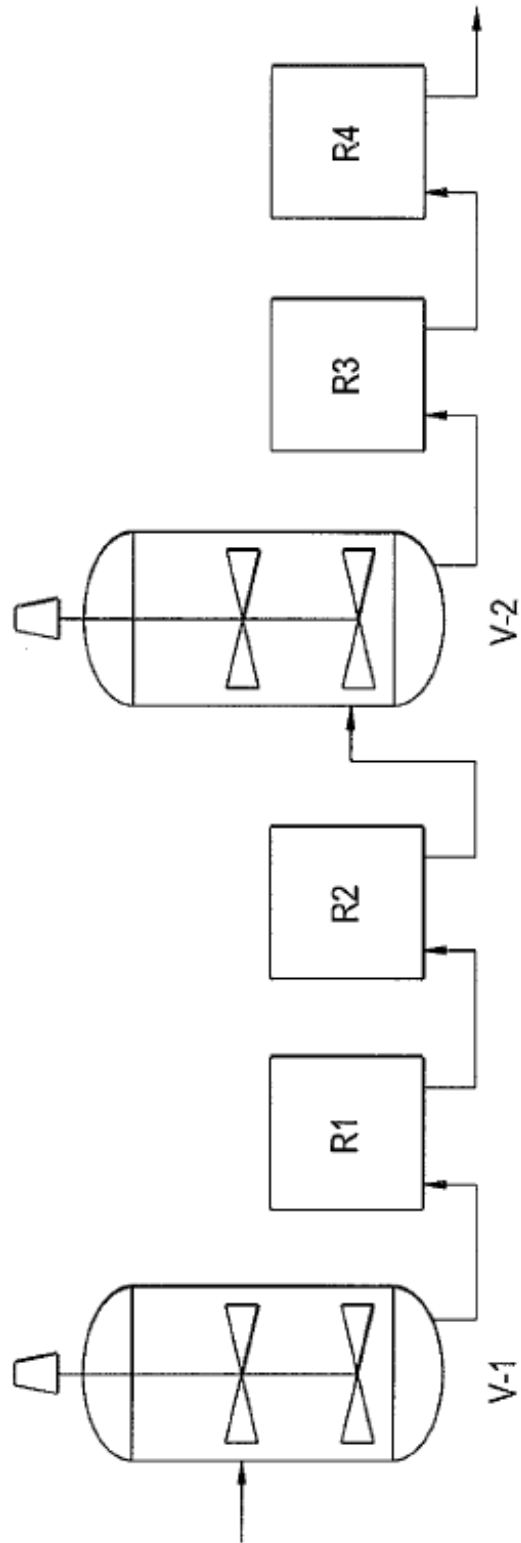


FIG. 7

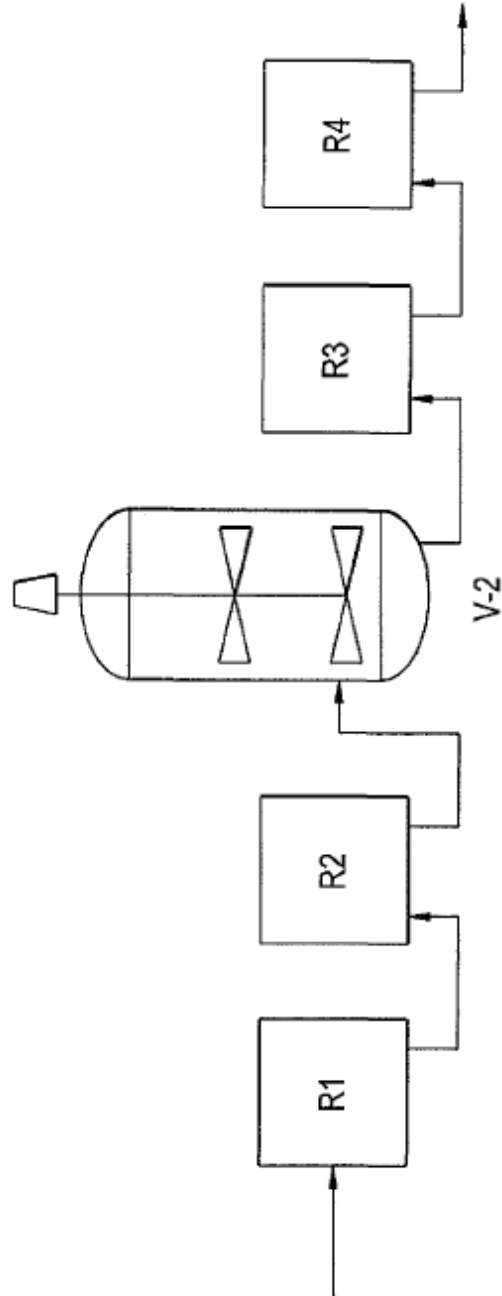
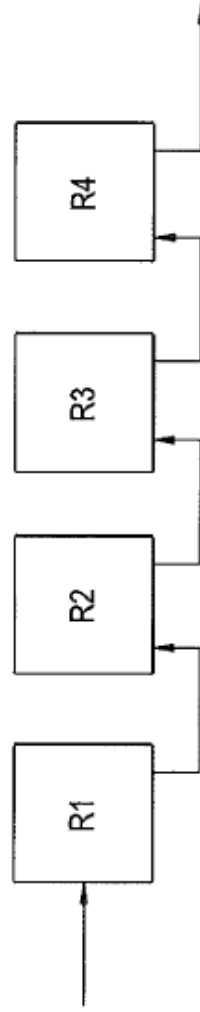


FIG. 8



**FIG. 9.**

Tenacidad retenida como una función del TPC

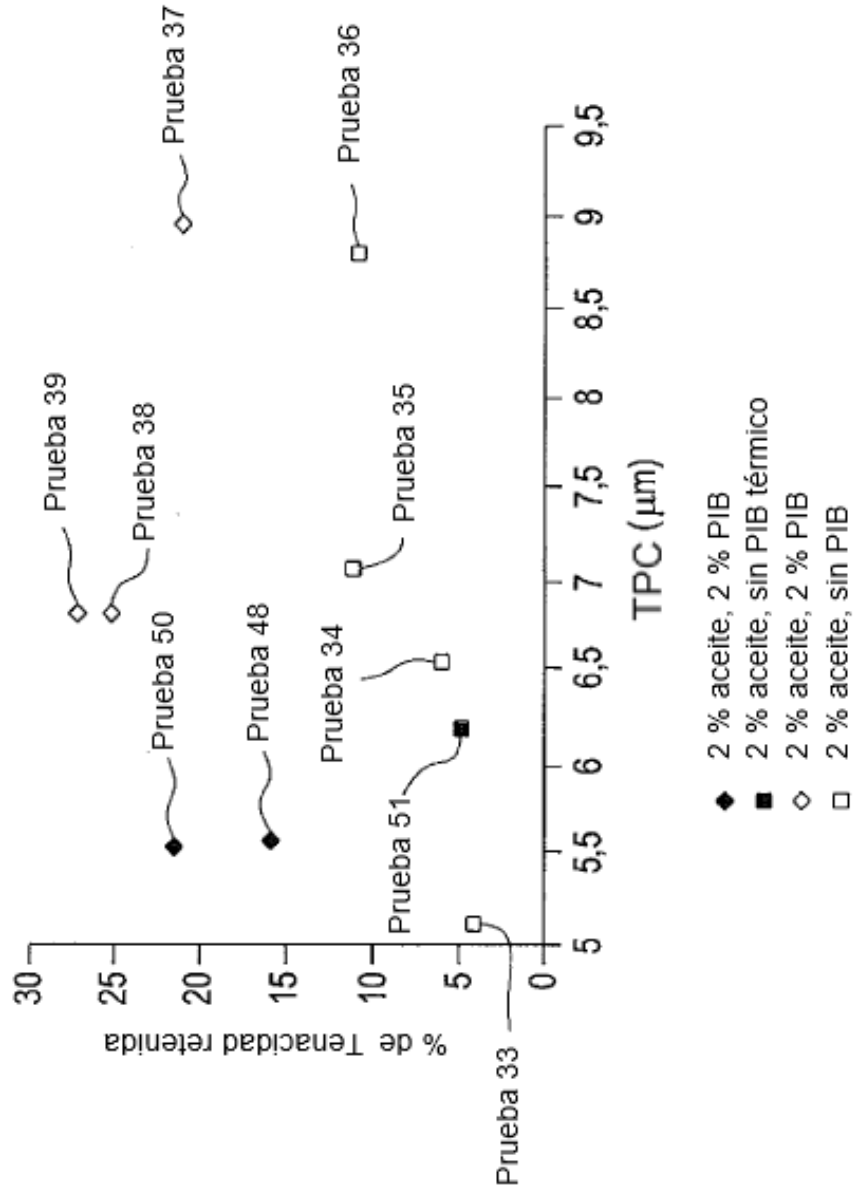


FIG. 10

Prueba 52

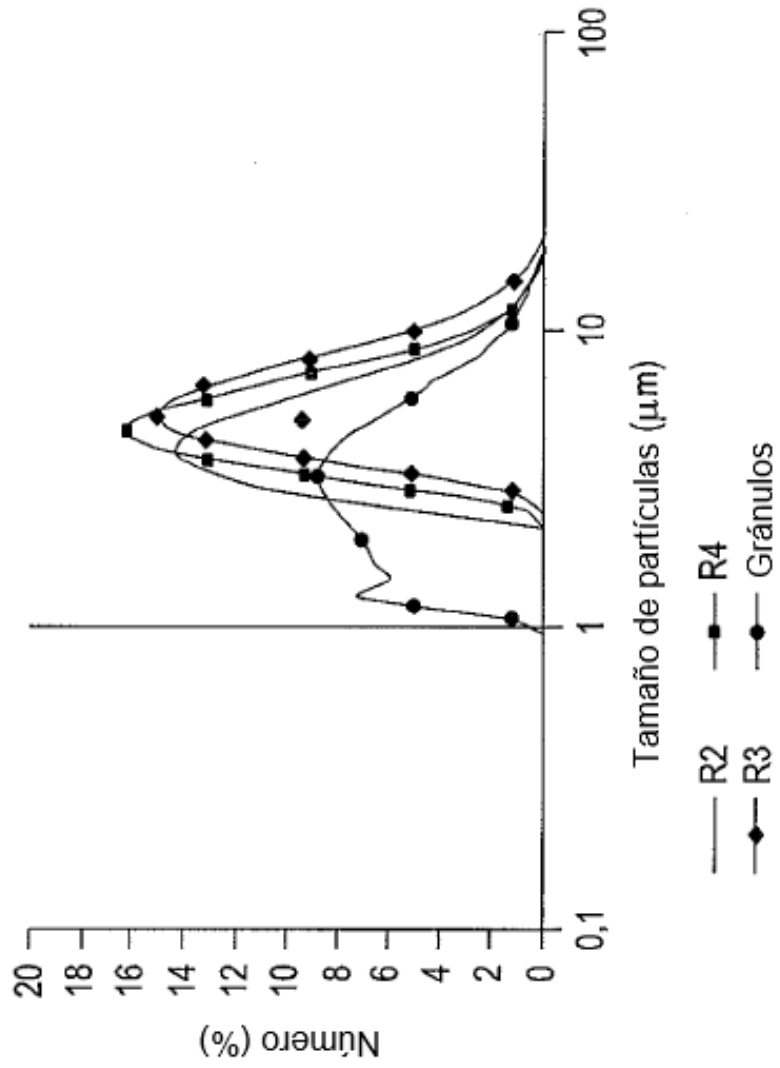
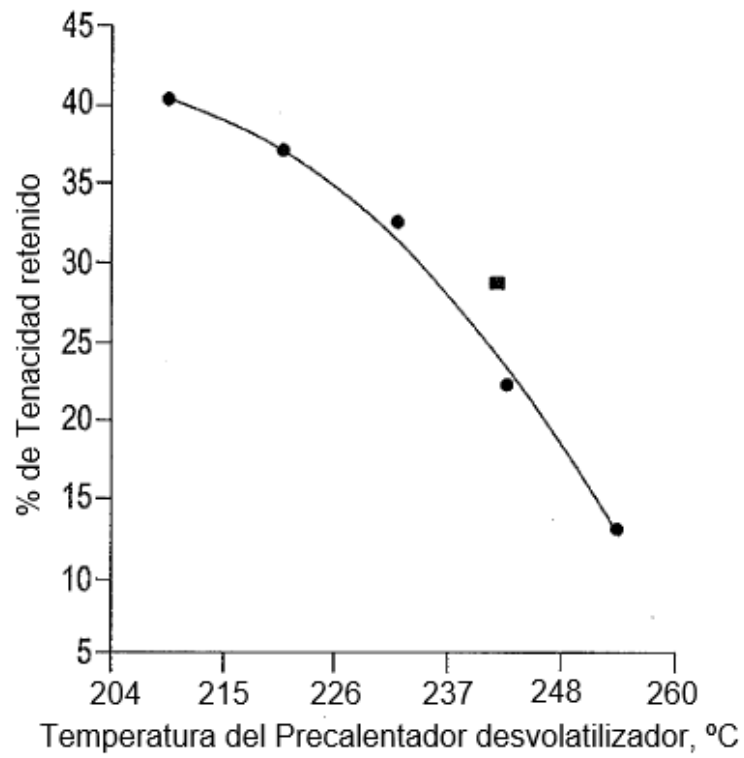


FIG. 11



- Precalentador de placa
- Precalentador de tubo