

430168 22 OCT. 1974

MEMORIA DESCRIPTIVA

CO8F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri 63166, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL CONTINUO DE POLIMERIZA-
CION EN MASA"

(Clase Internacional CO8d)

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la polimerización continua en masa de polímeros polialquilenaromáticos que tienen dispersada en los mismos una fase de hule diénico injertado. Dicho procedimiento polimeriza en masa, continua y progresivamente, una composición monomérica que comprende por lo menos un monómero monoalquenilaromático que tiene de aproximadamente 2 a 15% de un hule diénico disuelto en la misma, a través de una zona de reacción inicial en la cual se realiza una conversión de monómero a polímero de aproximadamente 10 a 50% junto con una dispersión de dicho hule como partículas de hule y después una polimerización progresiva a través de una zona de reacción isobárica agitada, en etapas, bajo un flujo substancialmente lineal, en donde la morfología de la fase de partículas de hule dispersadas se mantiene y el polímero alquenilaromático formado tiene una distribución del peso molecular determinada y controlada como una fase rígida de la polimezcla.

Según se sabe bien, las polimezclas de hule con polímeros monoalquenilaromáticos tienen ventajas significativas al proveer composiciones de resistencia al impacto deseable para muchas aplicaciones. Se han su-

gerido o utilizado varios procedimientos para la manufactura de dichas polimezclas, incluyendo técnicas de polimerización en emulsión, en suspensión y en masa, y combinaciones de las mismas. Aunque las mezclas de injerto de un monómero monoalquenilaromático y hule preparadas en masa exhiben propiedades deseables, esta técnica tiene una limitación práctica sobre el grado máximo de conversión de monómeros a polímero que puede efectuarse, debido a las viscosidades elevadas y a los requerimientos de energía y equipo concomitantes, que se encuentran cuando las reacciones se realizan más allá de un grado de conversión regularmente bajo después de que se realiza la liberación de fases. Como un resultado de lo anterior, se han adoptado técnicas en las cuales la polimerización inicial se realiza en masa hasta un punto de conversión más allá de la inversión de fases, en el cual los niveles de viscosidad son aun de magnitudes prácticas, después de lo cual el jarabe de prepolimerización resultante se suspende en agua u otro líquido inerte y se realiza la polimerización de los monómeros hasta su completamiento substancial.

Stein y otros en la patente de los Estados Unidos 2.862.906, describen un método de polimerización en masa/suspensión de estireno que tiene

hules diénicos disueltos en el mismo, con el hule que se está injertando invertido y dispersado como partículas de hule bajo agitación. Después de la inversión de fases, la mezcla viscosa se suspende en agua y la polimerización se completa produciendo una polimezcla en la forma de perlas.

Dichos procedimientos en masa/suspensión se utiliza comercialmente pero, sin embargo, presentan los problemas económicos de las operaciones intermitentes, requiriendo ciclos prolongados a temperaturas relativamente bajas para controlar el calor de polimerización. Los procedimientos de polimerización continua en masa tienen grandes ventajas económicas si pueden realizarse a temperaturas elevadas y a velocidades grandes con el control necesario de altos calores de polimerización. En el caso de las polimezclas, la fase de hule dispersado debe formarse y estabilizarse de manera que su morfología lo lleve a través de la polimerización continua de la fase de polímero de matriz rígida, de manera que las propiedades físicas de la polimezcla satisfagan las especificaciones de propiedades exactas.

Se han desarrollado varios métodos para la polimerización continua en masa de polimezclas. Ruffing y otros, en la patente de los Estados Unidos

3,243,381 describen un procedimiento en el cual se disuelven hules diénicos en monómeros aromáticos de monovinilideno predominantemente y se polimerizan en cuatro zonas de reacción. Dichos procedimientos requieren
5 reactores físicamente separados que proveen condiciones de reacción diferentes para cada paso de polimerización, lo que involucra reactores múltiples y equipo especializado costosos.

Bronstert y otros, describen en la patente de los Estados Unidos 3,658,946 un procedimiento similar, en el cual se realiza en paso de prepolimerización a un contenido de sólidos de no más de 16% para proveer una partícula de hule que tiene una estructura particular. Bronstert describe la necesidad de tener
10 reactores separados, no agitados, corriente abajo, para la polimerización final, cada uno proveyendo un juego particular de condiciones de reacción para asegurar propiedades finales para la polimezcla.
15

Consecuentemente, es un objeto de la presente invención proveer un procedimiento continuo que producirá polimezclas poliméricas modificadas con hule, que tienen una fase de matriz de peso molecular promedio y distribución de peso molecular predeterminados.
20

Es otro objeto de esta invención pro-
25

veer un procedimiento continuo, en el cual la fase de hule de la polimezcla se disperse como partículas de hule discretas que tienen una morfología predeterminada, en donde las partículas de hule son injertadas teniendo una fase de polímero de matriz ocluida y un tamaño de partícula de 0,5 a 10 micras.

Es otro objeto de esta invención proveer un procedimiento continuo para producir jarabes de prepolimerización que tengan una fase de hule dispersada, estabilizada, en una zona de reacción inicial y continuar la polimerización de dichos jarabes en una segunda zona de reacción mediante flujo substancialmente lineal a través de un reactor isobárico agitado, en etapas, que tiene un relleno constante y una polimerización en estado estable.

El procedimiento de la presente invención logra entonces los objetos anteriores y resuelve los problemas de los procedimientos de la tecnología anterior proveyendo una polimerización continua en masa para obtener polimezclas poliméricas con propiedades físicas predeterminadas, en donde pueden polimerizarse progresivamente composiciones de reacción de un monómero alquenilaromático que tiene un hule diénico disuelto en el mismo, con control de las propiedades y del calor necesarios a través de dos zonas de reacción, dis

minuyendo a un mínimo la necesidad de tres y más reacto
res con ciclos de conversión extendidos y equipo de tra
tamiento costoso. La segunda zona de reacción se opera
para polimerizar a conversiones relativamente elevadas
5 bajo condiciones de fase de líquido-vapor y mezclado
por esfuerzos cortantes, en donde se provee polimeri
zación con flujo lineal y estado estable, con control
isobárico de la temperatura. La segunda zona de reac
ción opera a un rellenado constante para cualquier dis
10 tribución de peso molecular predeterminada. El rellena
do de las zonas de reacción puede variar, sin embar
go, junto con otras condiciones de reacción, para
proveer un amplio espectro de distribuciones de peso
molecular tal como se controlan por medio del rellena
15 do, las rapidezces de producción y la temperatura. El
procedimiento presente de tener un reactor de prepoli
merización inicial, continua, alimentando un segundo
reactor novedoso, continuo, en etapas, isobárico,
agitado, provee entonces una mayor versatilidad en la
20 producción de una amplia variedad de polimezclas que
tienen propiedades físicas predeterminadas y controla
das con un número de reactores disminuido a un mínimo.

El procedimiento presente se refiere a
un procedimiento continuo para la producción de poli
25 mezclas poliméricas de alto impacto que contienen una

fase de hule dispersada, injertada, practicando simultáneamente los pasos siguientes:

5 A) cargar continuamente en una zona de reacción isotérmica agitada, continua, inicial, una composición monomérica que comprende por lo menos un monómero monocalquenilaromático de la fórmula:



15 en donde Ar se selecciona del grupo que consiste de fenilo, halogenofenilo, alquilfenilo, alquilhalogenofenilo y mezclas de los mismos, y X se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno y un radical alquilo de menos de 3 átomos de carbono, que tiene aproximadamente 2 a 15% en peso de un hule diénico, disueltos en la misma,

20 B) mantener las condiciones de reacción en dicha zona de reacción isotérmica, agitada, continua, inicial que tiene un relleno constante de 10 a 100% de su volumen con dicha composición monomérica, a manera de producir una polimerización en estado estable de
25 dicho monómero, en donde se polimeriza aproximadamente

10 a 50% en peso del monómero a un primer polímero de un peso molecular promedio predeterminado, por lo menos una porción de dicho primer polímero siendo injertada al hule diénico y el resto siendo disuelto en el monómero alquenilaromático como una fase de monómero-polímero, el hule diénico y el hule diénico injertado dispersándose en la fase de monómero-polímero como partículas de hule-monómero que tienen un diámetro promedio en peso de aproximadamente 0,5 a 010 micras y que tienen ocluida en las mismas una porción de la fase de monómero-polímero,

C) extraer continuamente de la zona de reacción inicial la fase de monómero-polímero que tiene las partículas de hule-monómero dispersadas en la misma, como una primera mezcla,

D) cargar continuamente la primera mezcla a una primera etapa de una zona de reacción agitada, isobárica, en etapas, continua, que tiene una pluralidad de etapas, a modo de producir flujo substancialmente lineal a través de las etapas corriente abajo, a una etapa final, cada una de las etapas operando a un relleno gavimétrico substancialmente constante, de aproximadamente 15 a 90% de su volumen, de una primera mezcla de polimerización,

E) mantener en la zona de reacción agi-

tada isobárica, en etapas, continua, condiciones como una segunda zona de reacción, a modo de polimerizar la primera mezcla mediante polimerización bajo flujo substancialmente lineal, en etapas múltiples, progresiva, todas las etapas operando con agitación de esfuerzos constantes y enfriamiento evaporativo de la fase vapor comun, bajo condiciones isobáricas en la segunda zona, proveyendo cada etapa con polimerización en estado estable a una temperatura controlada y a contacto intersuperficial de líquidos, etapa a etapa, estableciendo un gradiente de presión de la primera etapa corriente abajo, a la etapa final, que causa flujo substancialmente lineal a través de la segunda zona, todas las etapas operando a niveles de conversión predeterminados que producen un polímero mixto como un segundo polímero en la segunda zona, que tienen una distribución de peso molecular y un peso molecular promedio predeterminados, manteniendo de tal manera la integridad estructural de la partícula de hule-monómero, la segunda zona produciendo una segunda mezcla que tiene un segundo contenido de sólidos que es determinado por la polimerización en etapas múltiples, en estado estable y la evaporación de los monómeros,

F) extraer continuamente la segunda mezcla de la etapa final, la segunda mezcla comprendiendo de aproximadamente 50 a 90% en peso del primero y el

segundo polímeros como un polímero combinado que tiene una distribución predeterminada del peso molecular, por lo menos una porción del primero y el segundo polímeros injertándose al hule diénico y el resto disolviéndose en la fase de monómero-polímero, que tiene de aproximadamente 12 a 15% de dicha porción de hule diénico dispersada en la fase de monómero-polímero como partículas de hule-monómero injertadas, que tienen un diámetro promedio en peso de 0,5 a 10 micras, y que tienen ocluida en las mismas una porción de la fase de monómero-polímero, los polímeros combinados y el hule diénico injertado siendo separables como sólidos poliméricos de una segunda fase volátil, mezclada,

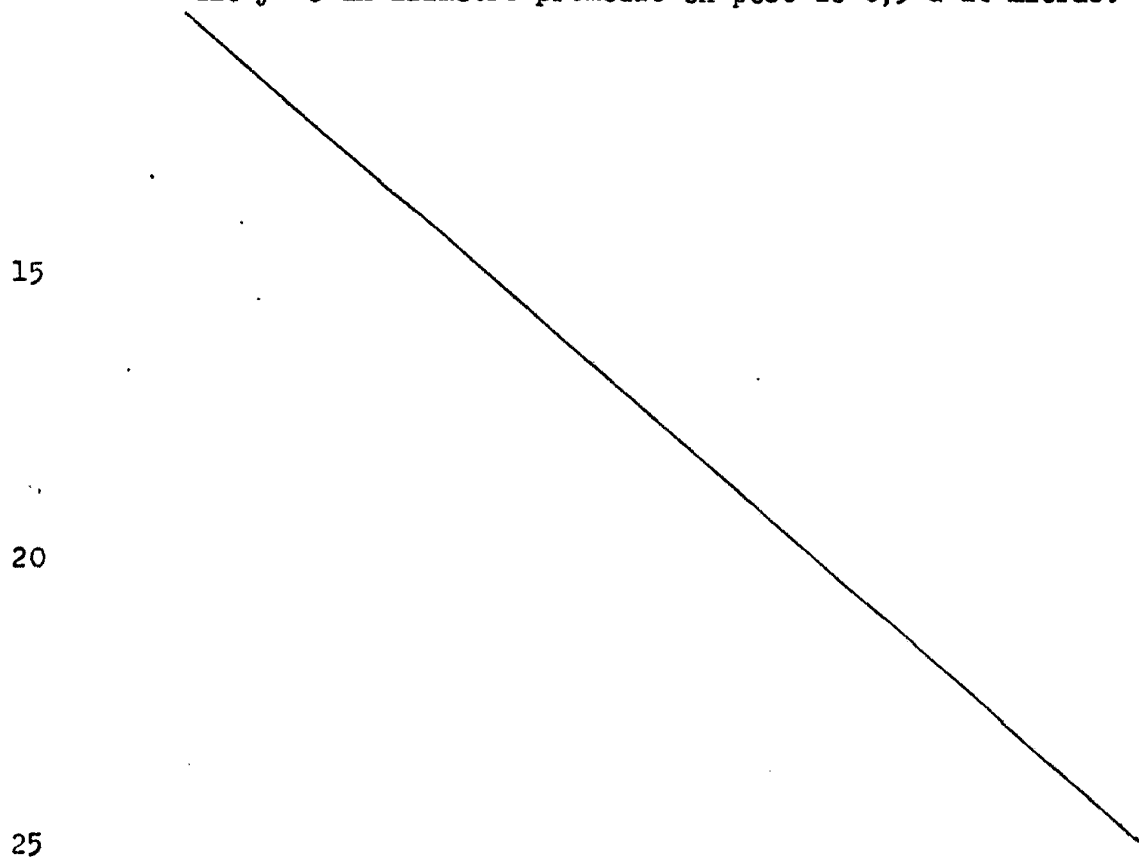
G) separar continuamente una fase de vapor desprendida de la primera mezcla de polimerización en la zona de reacción agitada, isobárica, en etapas, a una rapidez suficiente para mantener la temperatura de la primera mezcla en un nivel predeterminado y bajo condiciones isobáricas predeterminadas,

H) la extracción de la segunda mezcla de la etapa final realizándose a una rapidez que se aproxima a la rapidez total a la cual se hacen todas las adiciones a todas las etapas de dicha zona de reacción agitada, isobárica, en etapas, continua,

I) calentar dicha segunda mezcla a tempe

raturas suficientemente elevadas, hasta que las partículas de hule-monómero injertadas se entrelazan a un índice de hinchamiento predeterminado,

5 J) separar los sólidos poliméricos de la segunda fase de volátiles mezclada, en donde dichos sólidos poliméricos comprenden una polimezcla de dichos polímeros combinados, que tiene dispersadas en la misma partículas de hule entrelazadas que tienen ocluidos e injertados primero y segundo polímero, presentes en una
10 cantidad de aproximadamente 0,5 a 5 g por cada gramo de hule y de un diámetro promedio en peso de 0,5 a 10 micras.



Significados de las leyendas de los dibujos

Figura 1

5	A = precalentador de la alimentación.
	B = entrada de refrigerante.
	C = salida de refrigerante.
	D = purga
	E = solución de hule-estireno.
10	F = aditivos.
	G = aditivos.
	H = entrada de refrigerante.
	I = primera etapa
	J = condensador
15	K = recipiente.
	L = tabiques deflectores.
	M = salida de refrigerante.
	N = etapa final.
	O = purga.
20	P = hojas agitadoras.
	Q = precalentado del desvolatilizador.
	R = condensador
	S = al sistema de vacío.
	T = recipiente.
	U = desvolatilizador
25	V = producto.

Figura 2

- 5 A' = solución de hule - estireno.
 B' = aditivos.
 C' = controlador de nivel
 D' = condensador
 E' = agua de enfriamiento
 F' = recipiente.
- 10 G' = controlador de nivel
 H' = precalentador del desvolatilizador.
 I' = condensador
 J' = al sistema de vacío.
 K' = controlador de nivel.
- 15 L' = recipiente.
 M' = desvolatilizador.
 N' = producto.
 O' = purga
- 20 P' = controlador de presión.
 Q' = medida de la presión.
 R' = controlador de temperatura
 S' = generador del punto de ajuste.
 T' = medida de la temperatura.
 U' = comunicación con la atmósfera.

25

La figura 1 es una vista diagramática de un ensamble de aparato que incorpora un reactor de tanque agitado individual, en etapas, continuo, como reactor 1 y un reactor agitado, isobárico, en etapas, continuo, como reactor 2 para la práctica de la presente invención, en una modalidad de aparato adecuado para realizar la presente invención; y

La figura 2 es una vista diagramática de un método de control preferido de dos reactores de llenado variable tal como se emplean en la presente invención.

El procedimiento de la presente invención comprende el empleo de dos reactores agitados, de tipo de llenado variable para la polimerización de monómeros alquenilaromáticos tales como estireno, a una amplia variedad de distribuciones de peso molecular del polímero y una amplia escala de rapidez de producción, mediante el balanceo apropiado de las condiciones de polimerización y rapidez de flujo como entre las zonas de reacción inicial y final, representadas en la figura 1 por los reactores 1 y 2. La zona de reacción inicial tal como está representada por el reactor 1 puede comprender un reactor de tanque agitado, continuo, de cualquier tipo adaptado para operación de llenado variable del 10% al 100% y preferiblemente del 30 al 60% de su volumen, para la producción de polímeros polialquenilaromáticos

de alto peso molecular que tienen una fase de hule dispersada en la cual aproximadamente del 10 al 50% , preferiblemente de alrededor del 15 al 30% del monómero. Se convierte al polímero. Este reactor de tanque agitado, continuo, puede ser ya sea horizontal o vertical y puede tener provisiones para realizar control estrecho de la temperatura en el mismo por cualquier medio deseado, incluyendo control mediante una chaqueta de enfriamiento, serpentines de enfriamiento internos o por extracción del monómero vaporizado seguida por condensación del mismo y regreso del monómero condensado a la zona de reacción. Será evidente que dicha zona de reacción inicial puede comprender más de un reactor de tanque agitado, continuo, operado en paralelo, si se desea emplear varios reactores relativamente pequeños para suministrar la capacidad de la zona de reacción final en lugar de un solo reactor grande para ese propósito.

Una forma preferida de reactor agitado, continuo, que se ha encontrado muy adecuado para realizar el procedimiento, es aquel tipo general ilustrado en la figura 1, en el cual se provee un reactor de tanque con una chaqueta de intercambio de calor suficiente para eliminar cualquier calor de polimerización no absorbido, elevando la temperatura de la composición monomérica continuamente cargada, a modo de mantener una

temperatura deseada, preseleccionada, para la polimerización en el mismo. También, preferiblemente, dicho reactor de tanque continuamente agitado se proveerá con un agitador de ancla impulsado por una fuente de energía externa tal como el motor indicado por el símbolo M en la figura 1. Pueden emplearse otros agitadores tales como de turbina, de propulsor, helicoidal, de paletas o de hojas. For lo menos uno de tales agitadores está colocado para proveer agitación por esfuerzos cortantes a la composición monomérica líquida contenida en el reactor, mientras que opera a un llenado constante, es decir, tan bajo como 10% de su volumen, o a un llenado del 100%. Dicho reactor de tanque agitado, continuo, si se desea, puede proveerse con aspectos adicionales para obtener eficiencia mejorada de operación y seguridad, tal como un sistema de reflujo adicional o una serie de serpentines de enfriamiento internos, adaptados para evitar con efectividad cualesquiera polimerizaciones "fuera de operación" si el período de residencia normal tiene que extenderse por alguna razón y una chaqueta externa para enfriamiento o calentamiento adicionales de los contenidos del reactor.

El reactor agitado, continuo de la zona de reacción inicial, se provee con un agitador que agita la composición monomérica en polimerización con una

agitación por esfuerzos cortantes, suficiente, en toda la masa, para asegurar que la fase de monómero-hule agregada durante la polimerización del monómero en estado estable a una fase de monómero-polímero, se disperse uniformemente en toda la fase de monómero-polímero como partículas de hule-monómero pequeñas.

La segunda zona de reacción se muestra en una forma preferida en la figura 1, como reactor 2, y es un reactor agitado, isobárico, en etapas, continuo (SISR), adaptado para operar en una configuración substancialmente horizontal a niveles de relleno parcial y adaptado además para la polimerización continua, en masa de soluciones de monómero-polímero que tiene una fase de hule-monómero dispersada, que son fluidas a las temperaturas de reacción y a las presiones de reacción bajo condiciones substancialmente isobáricas, en presencia de monómeros vaporizables a tales condiciones de reacción, dicho aparato comprendiendo:

a) un recipiente cerrado, generalmente alargado, preferiblemente cilíndrico, con portillos de entrada y de salida en sus regiones extremas, opuestas.

b) por lo menos una flecha que se extiende en forma generalmente longitudinal a través del recipiente y adaptada para moverse rotativamente, axialmente con respecto al mismo;

c) por lo menos un miembro de mampara de forma de disco, cada uno de dichos miembros (1) extendiéndose generalmente en forma transversal a través del interior del recipiente, (2) estando adaptado para la división del recipiente internamente en etapas, (3) estando fijado longitudinalmente con respecto al recipiente y a la flecha, (4) definiendo por lo menos durante la operación del aparato en la configuración horizontal, aberturas entre etapas adyacentes a través de las porciones tanto superior como de fondo de dicho miembro, la abertura superior estando adaptada para el paso de vapor, la abertura inferior estando adaptada para el paso de la primera mezcla de polimerización,

(d) medios agitadores de hojas o cuchillas, asociados funcionalmente con la flecha, colocados en cada una de las etapas, y adaptados para mantener la primera mezcla de polimerización llenando parcialmente el recipiente en cada una de las cámaras durante las operaciones del aparato en configuración horizontal, en una condición generalmente uniforme y homogénea bajo la agitación por esfuerzos cortantes,

(e) medios impulsores asociados funcionalmente con la flecha y adaptados para impulsar rotatoriamente la misma durante la operación del aparato,

(f) medios separadores de vapor asociados

funcionalmente con la porción superior del recipiente y adaptados para separar los vapores desprendidos del flúido en el recipiente, en cada una de las cámaras, durante la operación del aparato en configuración horizontal,

5 (g) medios perceptores de condición adaptados para medir la temperatura y/o la presión en por lo menos una de dichas etapas durante la operación del aparato, y para convertir el o los valores así medidos en por lo menos una señal de condición representativa de los
10 mismos,

(h) medios de punto de fijación adaptados para generar una señal representativa de una presión y/o temperatura predeterminadas, deseadas, en una o más etapas predeterminadas de dichas etapas,

15 (i) medios de control interconectados con los medios condensadores, los medios perceptores de condición y los medios de punto de fijación y adaptados para regular la rapidez a la cual los medios condensadores condensan los vapores a un nivel tal que la temperatura
20 y/o la presión en por lo menos una de dichas cámaras durante la operación del aparato en configuración horizontal se mantiene con los límites de operación a una temperatura y/o presión predeterminada, y

(j) medios reguladores de flujo asociados
25 funcionalmente con los portillos de entrada y/o de salida

y adaptados para mantener el nivel promedio de fluido en el recipiente, en cada una de las etapas, dentro de límites predeterminados.

La segunda zona de reacción o zona (SISR) opera con cada etapa a un relleno gravimétrico substancialmente constante de aproximadamente 15 a 90% de su volumen, preferiblemente de 25 a 75% con la primera solución de mezcla en polimerización y bajo condiciones de polimerización estables, a temperaturas de 130 a 180° C, preferiblemente de 150 a 170° C y a condiciones isobáricas de aproximadamente 0,42 a 2,04 kg/cm². preferiblemente de 0,7 a 1,62 kg/cm².

La solución de monómero-polímero fluye a través de la zona de SISR bajo flujo substancialmente lineal con un remezclado disminuido a un mínimo a partir de la primera etapa a la etapa final, bajo un gradiente de presión de líquido de la primera etapa a la etapa final. Las aberturas son espacios entre los miembros de disco y las paredes del recipiente. Los espacios o claros pueden incrementar sus dimensiones de la primera etapa a la última etapa para asegurar flujo lineal a medida que la viscosidad de la primera mezcla de polimerización se incremente con la conversión de la primera etapa a la última etapa. Estos espacios o claros están mejor expresados como un porcentaje del radio del recipiente

y pueden ser de aproximadamente 1% a 10% del radio del recipiente, dependiendo de las rapidezces de producción deseadas. La temperatura en la zona de SISR es controlada por la presión, en donde la presión es regulada para hacer la primera mezcla de polimerización
5 hierva bajo su calor de polimerización, eliminando una fase de monómero-vapor a una rapidez suficiente para mantener la temperatura de la primera mezcla de polimerización en un nivel de 130 a 180° C y bajo condiciones isobáricas de 0,42 a 2,04 kg/cm².
10

El monómero, v.gr, el estireno, se polimeriza cediendo aproximadamente 75,6 calorías por kilogramo en estado polimerizado. El calor de vaporización del estireno es de aproximadamente 38 calorías por kilogramo en su estado vaporizado, y de aquí, el reactor de SISR separa generalmente alrededor de 2 kg de monómero del jarabe de polimerización por kilogramo de poliestireno convertido, que se recircula a la primera mezcla de polimerización a aquella rapidez que mantenga polimerización en estado estable bajo condiciones de temperatura controladas e isobáricas.
15
20

Durante la operación del presente procedimiento de polimerización continua en masa, puede realizarse una gran flexibilidad y variación en la selección de los tipos de polímero producidos así como de la rapi-
25

dez de producción de los mismos mediante selección apropiada de las condiciones de reacción de polimerización en las zonas de reacción tanto inicial como segunda cuando se operan continuamente juntas. La figura 1 ilustra la operación de las zonas de reacción inicial y segunda del procedimiento presente y la forma en la cual se incorpora dicha operación a una línea de producción global de polímezcla polimérica polialquenilaromática. Durante la operación, se carga una composición monomérica que comprende monómeros polialquenilaromáticos que tienen de 2 a 15% de un hule diénico disuelto en los mismos según se describió anteriormente, y preferiblemente un monómero de estireno, en un reactor 1, y su temperatura se eleva hasta entre 110° y 140° C para producir su polimerización térmica. La presión en el reactor 1 puede variar de 1,03 a 11,6 kg/cm² o más. Se prefiere operar el reactor 1 entre aproximadamente 1,39 y aproximadamente 3,14 kg/cm².

Después de cargar el reactor 1 con la composición monomérica al nivel de relleno deseado y de polimerizar el monómero a aproximadamente el nivel de conversión deseado de un primer polímero, entonces el volumen de la composición monomérica cargada al mismo se ajusta a un valor que mantenga dicho relleno preseleccionado de la primera mezcla en el reactor 1. Poste-

riormente, la primera mezcla se extrae del reactor 1, para mantener el nivel preseleccionado de la primera mezcla en la zona de reacción inicial. Se mantienen continuamente condiciones de polimerización de estado estable en el reactor 1 para producir un primer polímero de peso molecular seleccionado y de grado de conversión seleccionado. La zona de reacción inicial puede ser operada a manera de producir una primera mezcla que tenga una primera concentración de polímero de un valor tan bajo como 10% a un valor tan alto como 50% en peso, preferiblemente de 15 a 30%, el primer polímero poseyendo un peso molecular promedio que varía de 40.000 a 100.000 Staudinger, preferiblemente de 40.000 a 80.000. El nivel de relleno del reactor 1 puede variar de un valor tan bajo como 10% a un valor tan alto como 100%, preferiblemente de 30 a 60%, y puede controlarse por cualesquiera medios deseados, por ejemplo, el controlador de nivel y la válvula deseada en la línea de transferencia del reactor 1 según se muestra en la figura 2.

Pueden emplearse cualesquiera medios deseados para controlar la temperatura dentro del reactor 1. Se prefiere que la temperatura sea controlada por circulación de un fluido refrigerante, tal como agua de enfriamiento a través de las chaquetas de enfriamiento externas en aquellos reactores equipados de tal manera,

carga continua de la composición monomérica al primer reactor, a una rapidez suficiente para mantener un relleno substancialmente constante del primer reactor. Esta primera mezcla se transfiere después y se carga con
5 tinuamente a la segunda zona de reacción representada por el reactor 2 en la figura 1. Esta segunda zona de reacción se opera a una temperatura de 130 a 180° C y a presiones de 0,42 a 2,04 kg/cm². La primera mezcla en la misma se polimeriza ulteriormente produciendo un polímero mixto como un segundo polímero contenido en una
10 segunda mezcla. El polímero mixto producido en el reactor isobárico en etapas, continuo, comprende aquellos polímeros alquenilaromáticos formados en cada etapa del reactor de etapas a medida que la primera mezcla de polimerización se mueve mediante flujo substancialmente
15 lineal corriente abajo, de etapa a etapa, hasta la etapa final. La temperatura se incrementa de etapa a etapa, y de aquí que el polímero formado en cada etapa tenga un peso molecular promedio ligeramente menor, produciendo
20 un polímero mixto designado como segundo polímero. El primer polímero formado en la zona de reacción inicial es llevado a través de la segunda zona de reacción y se extrae en la segunda mezcla con el segundo polímero. El primer polímero y el segundo polímero siendo designados
25 como un polímero combinado.

La segunda mezcla se extrae continuamente de la etapa final del segundo reactor a una rapidez que se aproxima a la rapidez total a la cual se hacen todas las adiciones a todas las etapas del segundo reactor. El segundo reactor, un reactor agitado, isobárico, en etapas, se opera bajo las condiciones de la etapa (A) utilizando enfriamiento evaporativo de fase vapor para controlar las temperaturas con los vapores que son separados, condensados y regresados al segundo reactor como un material de alimentación. Las condiciones de polimerización en estado estable en ambos reactores son establecidas bajo relleno constante balanceando los pasos de carga y extracción de cada reactor y las condiciones mantenidas en cada reactor. El tiempo de residencia promedio de la mezcla de polimerización en el primer reactor puede variar de aproximadamente 0,5 a 12 horas y de aproximadamente 0,25 a 5 horas en el segundo reactor.

Durante la operación, la segunda zona de reacción puede llenarse de aproximadamente 15 a 90% de su volumen con la primera mezcla de polimerización, su volumen restante siendo ocupado por monómeros vaporizados. Se extrae una segunda mezcla de la segunda zona de reacción, en donde el grado de conversión a dichos polímeros combinados puede variar de aproximadamente 50%

hasta tanto como 90%. La segunda zona de reacción se mantiene generalmente a temperaturas superiores (130-180° C), a las de la zona de reacción inicial, produciendo segundos polímeros que tienen pesos moleculares promedio en la escala inferior de 30.000 a 70.000 Staudinger. Sin embargo, pueden producirse segundos polímeros que tengan una escala de peso molecular promedio de 40.000 a 100.000 Staudinger. El polímero combinado de la segunda mezcla que comprende el primero y el segundo polímero puede tener una escala de peso molecular de 30.000 a 100.000 Staudinger, preferiblemente de 40.000 a 70.000 Staudinger. Esta flexibilidad produce la habilidad para suministrar una amplia escala de polímeros de distribución de peso molecular variable y a niveles variables de relleno de las zonas de reacción tanto inicial como segunda.

En la operación de la segunda zona de reacción, se prefiere emplear un reactor agitado, isobárico, en etapas, continuo, que sea controlado por extracción del monómero vaporizado por arriba del nivel de líquido mantenido en el mismo, con el fin de controlar la temperatura en dicha segunda zona de reacción. Este vapor de monómero vaporizado extraído, se condensa en un condensador según se muestra en la figura 1 y se recoge en un receptor. Puede regresarse ya sea a la

zona de reacción inicial o a la segunda zona de reacción, dependiendo del polímero seleccionado para ser producido por el procedimiento. En algunos casos, particularmente cuando se desea un polímero de peso molecular relativamente elevado y de distribución de peso molecular relativamente estrecha, se prefiere que la corriente monomérica extraída y condensada sea recirculada a la zona de reacción inicial según se muestra en la figura 1. Dicha recirculación de monómero a la segunda zona de reacción puede producir polímeros de peso molecular generalmente superior en tiempos de residencia más cortos en la segunda zona de reacción, si se abaten las temperaturas.

Según se indicó anteriormente, el tipo de reactor preferido que se emplea como la segunda zona de reacción en el procedimiento presente es un reactor que está adaptado para controlar la temperatura en el mismo por medio de extracción y recirculación o reflujo de una porción de la fase de vapor del monómero, por arriba de la mezcla en fase líquida de monómero y polímero en dicho reactor. Dicho reactor puede ser operado a una escala de presión algo menor que el reactor que comprende la zona de reacción inicial anteriormente descrita. De tal manera, en dicho reactor evaporativamente enfriado, la presión mantenida se aproximará estrechamente al

pulso de ebullición de equilibrio de la mezcla despecí-
fica de monómeros y polímeros contenidos en el mismo. En
el caso de los polímeros producidos por la presente in-
vención, dicha presión puede variar de 0,42 a 2,04
5 kg/cm². Cuando se opera a la presión de equilibrio o a
una presión ligeramente inferior a ésta, la fase líquida
presente en la zona de reacción final se expande por
medio de la vaporización del monómero en dicha fase lí-
quida. La expansión debe ser no mayor que aquella que
10 proveerá aproximadamente 10% y preferiblemente alrededor
de 30% de volumen libre en el segundo reactor para el
paso de dichos vapores.

En la figura 2 del dibujo se ilustra un
método preferido para el control de la segunda zona de
15 reacción, tal como el reactor 2. Según se ilustra, la
variable controlada es la temperatura dentro de la etapa
final del reactor 2. El sistema de control mostrado in-
volucra la percepción de la temperatura en la fase líquida
en la etapa final del reactor 2 y el empleo de una se-
20 ñal así generada para controlar un controlador de tempe-
ratura modificado por una señal de un generador de pulso
fijo a un valor de temperatura preseleccionado. La se-
ñal resultante, modificada por una señal generada por
la percepción de la presión en la fase vapor de dicho
25 reactor, se emplea para controlar un controlador de pre

cha segunda mezcla, que tiene un contenido de sólidos poliméricos de aproximadamente 50% a aproximadamente 90% en peso, se extrae del mismo por medios adecuados, por ejemplo, una bomba de engranes, y se hace pasar a una zona o zonas de calentamiento y desvolatilización.

En la figura 1 se muestra una zona de desvolatilización que puede ser operada a presiones inferiores a la atmosférica, o a grados de vacío. Sin embargo, el procedimiento de la presente invención puede operarse mediante el empleo de dos o más zonas múltiples de desvolatilización, según se desee. En el procedimiento delineado, los monómeros alquenilaromáticos vaporizados así como sus oligómeros inferiores se separan de la primera zona de desvolatilización, se condensan y se hacen pasar a un receptor. Del receptor puede recircularse una corriente de los monómeros condensados y los oligómeros al reactor 2 según se muestra, o si se prefiere, al reactor 1. Asimismo, los monómeros y los oligómeros se vaporizan en una segunda zona de desvolatilización operada generalmente a una presión algo menor que aquella a la cual se extraen de la segunda, se condensan y se hacen pasar a un receptor. De este receptor puede también recircularse una corriente de los monómeros y oligómeros condensados ya sea al reactor 1 o al reactor 2 según se muestra. Preferiblemente, los oligómeros va

dos de los monómeros vaporizados o, alternativamente, con las corrientes de condensado y de monómero recirculadas. En el procedimiento presente, se prefiere que los oligómeros y los aditivos sean concentrados en una corriente de monómero condensado rico en oligómeros y aditivos y que dicha corriente sea recirculada a la zona de reacción final mientras se recircula una corriente separada de monómero condensado substancialmente libre de oligómeros y aditivos, a la zona de reacción inicial, de la zona o zonas de desvolatilización.

Quando se opera de la manera descrita anteriormente, el control apropiado de una zona de reacción inicial y una segunda zona de reacción, ambas comprendiendo reactores del tipo de rellenado variable, produce una de las ventajas extremadamente útiles de habilidad para producir polímeros de propiedades físicas y específicas y distribución de peso molecular específica, sobre una escala de capacidades de un valor tan bajo como 30% a un valor tan alto como 100% de la capacidad de diseño para las instalaciones de producción individuales, descritas. Esta flexibilidad en la capacidad útil es altamente deseable para producir una respuesta rápida a los cambios en la demanda del mercado para los polímeros totales o en el porcentaje en el mercado para varios polímeros producidos en dichas instalaciones de

substituidos en el anillo, v.gr, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.; estirenos substituidos con alquilo en el anillo y con halógeno en el anillo, v.gr, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc. Si se desea, pueden emplearse mezclas de tales monómeros aromáticos de monovinilideno.

Además de los monómeros que van a polimerizarse, la formulación puede contener un catalizador, cuando se requiera, y otros componentes deseables tales como estabilizadores, reguladores del peso molecular, etc.

La polimerización puede iniciarse mediante radicales libres monoméricos, térmicos, pero sin embargo, puede emplearse cualquier catalizador generador de radicales libres en la práctica de esta invención, incluyendo irradiación actínica. Pueden emplearse catalizadores peroxídicos y perazóicos convencionales, solubles en el monómero. Son catalizadores ilustrativos peróxido de di-ter-butilo, peróxido de benzofilo, peróxido de laurofilo, peróxido de olefio, peróxido de toluilo, diperftalato de di-ter-butilo, peracetato de ter-butilo, perbenzoato de ter-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de ter-butilo, carbonato de isopropilo, 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-

5 -2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano-3 o hexino-3, hidroper
óxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidro
peróxido de p-mentano, hidroperóxido de ciclopentano,
hidroperóxido de pinano, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-di
metilhexano, etc., y mezclas de los mismos.

10 El catalizador se incluye generalmente
dentro de la escala 0,001 a 3% en peso, y preferible
mente del orden de 0,005 a 1% en peso del material poli
merizable, dependiendo primariamente del monómero pre
sente.

15 Según se sabe bien, es a menudo deseable
incorporar reguladores de peso molecular tales como mer
captanos, halogenuros y terpenos en porcentajes en pe
so relativamente pequeños, del orden de 0,001 a 1% en
20 peso del material polimerizable. Puede agregarse de 2
a 20% de diluyentes tales como etilbenceno, etiltolueno,
etilxileno, dietilbenceno o benceno, a la composición
monomérica con el fin de controlar las viscosidades a
elevadas conversiones y proveer también alguna regulación
25 del peso molecular. Además, puede ser deseable incluir
cantidades relativamente pequeñas de antioxidantes o es
tabilizadores tales como los fenoles alquilados conven
cionales. Alternativamente, estos pueden agregarse du
rante o después de la polimerización. La formulación
puede contener también otros aditivos tales como plasti

ficadores, lubricantes, colorantes y materiales poliméricos preformados, no reactivos, que son adecuados o dispersables en la misma.

5

EL SUBSTRATO DE HULE

Son ilustraciones de los varios hules sobre los cuales puede injertarse la formulación monomérica, polimerizable, durante la polimerización en presencia de los mismos para producir los copolímeros de injerto, hules diénicos, hules naturales, hules de terpolímero de etileno-propileno, hules de acrilato, hules de poliisopreno, y mezclas de los mismos, así como interpolímeros de los mismos entre sí o con otros monómeros copolimerizables.

15

Sin embargo, los substratos preferidos son hules diénicos (incluyendo mezclas de los hules diénicos), es decir, cualquier polímero similar al hule (un polímero similar al hule que tenga una temperatura de transición de segundo orden no mayor que 0° C, preferiblemente no mayor que -20° C, según se determina mediante la prueba D-746-52T de la ASTM) de uno o más de los 1,3-dienos conjugados, v.gr, butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, 1-cloro-1,3-butadieno, piperileno, etc. Tales hules incluyen copolímeros y

20

25

copolímeros de bloque de 1,3-dienos conjugados hasta con una cantidad igual en peso, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, copolimerizables, tales como hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (v.gr, estireno; un aralquilestireno, tal como los o-, m- y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los aril etilestirenos, p-ter-butilestireno, etc.; un alfaetil estireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-p-metilestireno, etc.; vinilnaftaleno, etc.); hidrocarburos aromáticos de arhalogenomonovinilideno (v.gr, los o-, m- y p-cloroestireno, 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-clcro estireno, etc.); acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acrilatos alquílicos (v.gr, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.), los correspondientes metacrilatos alquílicos; acrilamidas (v.gr, acrilamida, metacrilamida, N-butilacrilamida, etc.); cetonas insaturadas (v.gr, vinilmetilcetona, metiliso propenilcetona, etc.); alfa-olefinas (v.gr, etileno, propileno, etc.); piridinas; ésteres vinílicos (v.gr, acetato de vinilo, estearato de vinilo, etc.); halógenuros de vinilo y vinilideno (v.gr, los cloruros de vinilo y vinilideno y cloruros y bromuros de vinilideno, etc.); y similares.

Aunque el hule puede contener hasta aproximadamente 2% de un agente de entrelazamiento, con

base en el peso del monómero o los monómeros formadores de hule, el entrelazamiento puede presentar problemas al disolver el hule en los monómeros para la reacción de polimerización por injerto. Además, el entrelazamiento excesivo puede dar como resultado pérdida de las características elastoméricas o de tipo de hule.

Un grupo preferido de hules es el de los hules de polibutadieno estereoespecíficos formados mediante la polimerización de 1,5-butadieno. Estos hules tienen un contenido de isómero cis de aproximadamente 30 a 98% y un contenido de isómero trans de aproximadamente 70-2% y generalmente contienen por lo menos aproximadamente 85% de polibutadieno formado por adición 1,4, con no más de aproximadamente 15% por adición 1,2. Las viscosidades de Mooney del hule (ML-4, 100° C) pueden variar de aproximadamente 20 a 70 con una temperatura de transición de segundo orden de aproximadamente -50° C a -105° C según se determina mediante la prueba D-746-52T de la ASTM.

FASE DE HULE INJERTADO

Se carga continuamente una composición monomérica que comprende por lo menos un monómero mono

alquenilaromático que tiene aproximadamente 2 a 15% en peso de un hule diénico disuelto en el mismo, como una solución de monómero-hule, a la zona de reacción inicial. El monómero se polimeriza a temperaturas de aproximadamente 110°- 145° C en la primera zona, convirtiendo aproximadamente 10 a 50% en peso del monómero a polímero alquenilaromático, ya descrito, como un primer polímero. Por lo menos una porción del primer polímero polimerizado, se injerta como moléculas poliméricas al hule diénico como un superestrato.

Aunque la cantidad de superestrato polimérico que se injerta sobre el substrato de hule puede variar de una cantidad tan pequeña como 10 partes en peso a 100 partes de substrato, hasta tanto como 250 por 100 partes y aun más, los copolímeros de injerto preferidos tendrán generalmente una relación de superestrato a substrato de aproximadamente 20 a 200:100 y muy deseablemente de alrededor de 30 a 150:100. Con relaciones de injerto de alrededor de 30 a 150:100, se obtiene un grado altamente deseable de mejora en varias propiedades en general.

El resto del primer polímero formado se disuelve en dicha composición monomérica a medida que se polimeriza, formando una solución de monómero-polímero. La solución o fase de monómero-polímero es incompatible

con la solución o fase de monómero-hule y se observa separación de fases debido al efecto bien conocido de Dobry. A medida que se incrementa la concentración polimérica de la fase de monómero-polímero, y ya que

5 tiene un volumen ligeramente mayor que la fase de monómero-hule, la fase de monómero-hule se dispersa como partículas de hule-monómero con el auxilio de la agitación por esfuerzos cortantes de la primera zona de reacción agitada.

10 La agitación debe ser suficiente y de esfuerzos cortantes lo bastante elevados para dispersar y dimensionar las partículas de hule uniformemente en toda la fase de monómeropolímero. La intensidad de la agitación variará con el tamaño y la geometría del reactor

15 inicial pero, sin embargo, la simple experimentación con un reactor agitado dado, establecerá la cantidad suficiente de agitación necesaria para asegurar la dispersión homogénea de las partículas de hule en toda la fase de monómero-polímero. El tamaño de partícula del

20 hule puede variar de un diámetro de partícula promedio en peso de aproximadamente 0,5 a 10 micras, preferiblemente de 0,5 a 5 micras para proveer un balance entre la resistencia al impacto y el brillo de la polimezcla reforzada con hule. Las rapideces de agitación superiores

25 y la agitación por esfuerzos cortantes pueden abatir el

fase de monómero-polímero ocluida y de polímero injerta
do presentes en las partículas, puede ser de aproxima-
damente 1 a 5 g por cada gramo de dicho hule diénico.

La fase de hule dispersada incrementa
5 la firmeza de la polimezcla polimérica según se mide por
su resistencia al impacto Izod mediante la prueba D-256-
-56 de la ASTM. Se ha encontrado que la resistencia al
impacto de las polimezclas se incrementa con el porcen-
taje en peso de hule dispersado en la polimezcla, en
10 la polimezcla, en la escala de 2 a 15%, tal como se
utiliza en la presente invención. La resistencia al
impacto es también determinada por el tamaño de las par-
tículas de hule dispersadas, las partículas mayores
proveyendo resistencia al impacto superior en la esca-
15 la de 0,5 a 10 micras, medida como un diámetro de ta-
maño de partícula promedio en peso con un fotosedimen-
tómetro, mediante el procedimiento publicado de Graves,
M. J. y otros, "Size Analysis of Subsieve Powders Using
a Centrifugal Photosedimentometer", (Análisis de Ta-
20 maños de Polvos de Subtamiz empleando un Fotosedimentó-
metro Centrífugo), British Chemical Engineering 9:742-
-744 (1964). Se empleó un analizador de tamaño de par-
tículas Modelo 3000 de Martin Sweets Co., 31-31 West
Market Street, Louisville, Kentucky.
25 El diámetro promedio en peso de las par

5 tículas de hule afectan también el brillo, las partículas de menor dimensión dando un brillo elevado y las partículas de mayor dimensión dando un brillo bajo al artículo de polimezcla fabricado tal como un producto de moldeo o de laminado. Se deben equilibrar los requerimientos de resistencia al impacto y de brillo al seleccionar un tamaño de partícula de hule óptimo. La escala de 0,5 a 10 micras puede ser utilizada, prefiriéndose la escala de 0,5 a 5 micras y siendo todavía 10 preferida la escala de 0,8 a 3 micras para obtener resistencia al impacto y brillo óptimos.

15 Con respecto al procedimiento, en el reactor inicial, se debe (1) formar y dispersar la partícula de hule, y (2) injertar y estabilizar la partícula de hule manteniendo su tamaño y su morfología o estructura. La cantidad de fase de monómero-polímero ocluida anteriormente descrita, se mantiene en un nivel predefinido descrito anteriormente, mediante polimerización en estado estable, en donde el monómero se convierte a polímero, por lo menos una porción del cual se injerta al hule, estabilizando la partícula de hule. Se 20 ha encontrado que mientras mayor sea la cantidad de oclusión estabilizada dentro de la partícula de hule, más eficientemente se utilizará la fase de hule en el suministro de firmeza a la polimezcla. La partícula de hule 25

actúa con mucho como una partícula de hule para si las
oclusiones se controlan en una cantidad descrita ante-
riormente durante su estabilización en la zona de reac-
ción inicial y durante todo el procedimiento de poli-
5 merización completo. La partícula de hule es también
injertada externamente, estabilizando su estructura en
cuanto al tamaño y su dispersabilidad en la fase de mo-
nómero-polímero.

El reactor inicial forma una primera
10 mezcla de una fase de monómero-polímero que tiene la fa-
se de hule descrita dispersada en la misma. La primera
mezcla se carga en una zona de reacción agitada, iso-
bárica, en etapas, como una segunda zona, y anterior-
mente descrita. La primera mezcla se polimeriza median-
15 te polimerizaciones en flujo lineal substanciales, en
etapas múltiples progresivas, con la conversión de polí-
mero avanzando de aproximadamente 10 a 50% de conversión
en la primera etapa a 50 a 90% de conversión en la eta-
pa final de la zona de reacción agitada, isobárica, en
20 etapas, como una segunda zona. Esto provee un incremen-
to gradual, progresivo del polímero en la fase de monó-
mero-polímero. Se ha encontrado que esto es importante
para mantener la morfología o estructura de las partícu-
las de hule-monómero.

25 Se ha encontrado inesperadamente que en

la zona de reacción inicial, a medida que se forma la partícula de hule, la partícula de hule-monomero tiene un contenido de monómero que corresponde al contenido de monómero de la fase de monómero-polímero. La partícula de hule-monomero se estabilizará en este nivel a medida que el monómero se polimerice dentro de la partícula de hule y que se forme el polímero injertado sobre el exterior. Por lo tanto, se ha encontrado que mientras menor sea el nivel de conversión o de polímero en la fase del monómero-polímero del reactor inicial, mayor será la cantidad de monómero encontrada en las partículas de hule-monomero formadas a medida que la solución de hule se cargue y disperse en la fase de monómero-polímero. Inversamente, si la conversión es alta, en la etapa inicial se ocluye menos monómero en la partícula de fase de hule, por dispersión. Según se describió previamente, la primera mezcla se polimeriza en la segunda zona de flujo lineal, en etapas, y el porcentaje en peso del polímero que se forma es progresivamente mayor, cada etapa teniendo un contenido de polímero ligeramente superior. Se encontró que la polimerización progresiva, lineal, en etapas, no solamente controla la polimerización del monómero dando los polímeros deseables, sino que se encontró inesperadamente que conserva la integridad de las partículas de hule.

Aunque no se comprende completamente, a medida que la partícula de hule se injerta y que la fase de monómero-polímero se forma en el monómero ocluido de la partícula de hule, el monómero no se extrae fácilmente de la partícula de hule por medio de la fase de monómero-polímero a medida que el contenido de polímero se incrementa gradualmente en la fase de monómero-polímero durante la polimerización en el reactor de etapas. Se cree que ya que la polimerización en la zona de reacción final, de etapas múltiples, es tan gradual que el polímero se está formando tanto en la fase de partícula de hule como en la fase de monómero-polímero aproximadamente a la misma rapidez, entonces el contenido total del polímero de la fase de monómero-polímero ocluida de la partícula de hule, es aproximadamente igual que el contenido de polímero de la fase de monómero-polímero y el monómero no se extrae, y por lo tanto, el porcentaje en peso de oclusión se estabiliza y permanece substancialmente constante después de la formación en el reactor inicial.

Se ha encontrado que es posible analizar la cantidad de fase de polímero ocluida y polímeros injertados, en su totalidad. El producto de polimerización final (1 g) se dispersa en 10 ml de un solvente de 50/50 de acetona/metiletilcetona que disuelve

5 la matriz de fase de polímero dejando dispersada la fase de hule. La fase de hule se separa de la dispersión mediante una centrifuga como un gel, y se seca en una estufa de vacío a 50° C, durante 12 horas, y se pesa como un gel seco.

$$\% \text{ de gel seco en la polimezcla} = \frac{\text{Peso del gel seco}}{\text{Peso de polimezcla}} \times 100$$

$$10 \quad \begin{array}{l} \% \text{ de injerto y } \\ \text{oclusiones en } \\ \text{el hule} \end{array} \left. \begin{array}{l}) \\) \\) \end{array} \right\} = \frac{\% \text{ de gel seco} - \% \text{ de hule}}{\% \text{ de hule}^*} \times 100$$

* El por ciento de hule se determina mediante análisis espectroquímico, infrarrojo del gel seco.

$$15 \quad \begin{array}{l} \text{Partes } ** \text{ en peso) } \\ \text{de copolímero de } \\ \text{injerto y políme } \\ \text{ro ocluido por } \\ \text{unidad de peso } \\ \text{de hule} \end{array} \left. \begin{array}{l}) \\) \\) \\) \\) \end{array} \right\} = \frac{\% \text{ de gel seco} - \% \text{ de hule}}{\% \text{ de hule}}$$

20 * * La presente invención tiene presente preferiblemente aproximadamente 0,5 a 5 g de polímero ocluido e injertado por gramo de partícula de hule diénico.

25 El índice de hinchamiento de las partículas de injerto de hule se determina tomando el gel seco de encima y dispersándolo en tolueno durante 12 horas. El gel se separa por centrifugación y el tolueno sobrena

dante se libera por drenado. El gel húmedo se pesa y después se seca en un horno o estufa de vacío durante 12 horas a 50° C, y se pesa.

5

$$\text{Índice de hinchamiento} = \frac{\text{Peso de gel húmedo}}{\text{Peso de gel seco}}$$

10 Según se describió previamente, la cantidad de oclusiones y polímero de injerto presente en la partícula de hule está presente en el nivel de aproximadamente 0,5 a 5 partes por cada parte de hule diénico. El porcentaje de gel seco medido anteriormente es entonces el porcentaje de gel en la polimezcla polimerizada y representa la fase de hule dispersado que tiene oclusiones poliméricas e injerto polimérico. El porcentaje de gel varía con el porcentaje de hule cargado en la composición monomérica y la cantidad total de injerto y polímero ocluido presente a la fase de hule.

20

El índice de hinchamiento del hule según se determinó anteriormente es importante para las propiedades finales de la polimezcla. Un bajo índice de hinchamiento indica que el hule ha sido entrelazado por el monómero a medida que se polimeriza a una fase polimérica en la partícula de hule-monómero durante los

25

pasos (B), (E) e (I). Generalmente, la conversión de monómero a polímero en la oclusión sigue a la rapidez de conversión de monómero a polímero en la fase de monómero-polímero que se está realizando en los pasos (B) y (E).
5 En el paso (I), las temperaturas de la segunda mezcla se elevan a aproximadamente 200° C a 250° C, y los vapores de monómero se separan en el paso (J) para dar una polimezcla terminada. Las partículas de hule se entrelazan calentando la segunda mezcla entre aproximadamente
10 200° C a 250° C, durante un tiempo suficiente para entrelazar las partículas de hule de manera que tengan un índice de hinchamiento de aproximadamente 7 a 20, preferiblemente de alrededor de 8 a 16.

Preferiblemente, el polímero combinado
15 de la fase de matriz de las polimezclas producidas por esta invención tiene un índice de dispersión (M_w/M_n), en donde M_w es un peso molecular promedio en peso y M_n es un peso molecular promedio en número, que varía de aproximadamente 2 a 4, preferiblemente de 2,2 a 3,5.
20 El índice de dispersión es bien conocido para aquellos expertos en la tecnología y representa la distribución de peso molecular, los valores inferiores teniendo distribución de peso molecular estrecha y los valores superiores teniendo distribuciones de peso molecular amplias.
25 El peso molecular promedio del polímero combinado de la

fase de matriz varía preferiblemente de 40.000 a 70.000 Staudinger.

5

POLIMERIZACION EN LA SEGUNDA ZONA DE REACCION

La polimerización en la segunda zona de reacción se realiza en una zona de reacción agitada, isobárica, en etapas, manteniendo condiciones tales que se polimerice dicha primera mezcla mediante polimerización en flujo substancialmente lineal, progresiva, en etapas múltiples, todas las etapas operando con agitación bajo esfuerzos cortantes y enfriamiento de fase vapor por evaporación, común, bajo condiciones isobáricas en dicha segunda zona de reacción, proveyendo a cada una de dichas etapas con polimerización en estado estable, a temperatura controlada y contacto intersuperficial de líquido etapa a etapa, estableciendo un gradiente de presión hidráulica de la primera etapa corriente abajo a la etapa final, lo que causa flujo substancialmente lineal a través de la segunda zona, todas las etapas operando a niveles de compresión predeterminados para producir un polímero mixto como un segundo polímero en la segunda zona de reacción, que tiene una distribución predeterminada de peso molecular y un peso

molecular promedio que mantiene la integridad estructural de la partícula de hule dispersada, la segunda zona produciendo una segunda mezcla que tiene un contenido total de polímero que es determinado por dicha polimerización en estado estable, en etapas múltiples y dicha evaporación de los monómeros.

El reactor opera bajo condiciones isobáricas controladas. Para la escala de temperaturas normalmente interesantes para los monómeros alquenilaromáticos, v.gr, polimerización de estireno, la presión de operación de estireno, la presión de operación variará de 0,42 a 2,04 kg/cm². La reacción de estireno es exotérmica, y el enfriamiento es provisto primariamente por vaporización de una parte del monómero de la masa de reacción. Puede proveerse un enfriamiento adicional por medio de una chaqueta según se muestra en la figura 1. Se provee también enfriamiento por medio de la alimentación de monómero de recirculación condensado, ya sea a la primera o a la segunda zonas de reacción. La masa se encuentra también en una condición de ebullición, y la temperatura se determina mediante la relación natural entre la presión de vapor y el punto de ebullición. Esta relación es también una función de las cantidades relativas de polímero, monómero, y otras sustancias (v.gr. hule disuelto, solventes y aditivos). Ya que a medida

que el material progresa a través de este reactor, la cantidad de polímero se incrementa continuamente y la cantidad de monómero disminuye correspondientemente a través de polimerización, y el contenido de monómero disminuye ulteriormente debido a la pérdida por vaporización, la temperatura se incrementa progresivamente de la etapa de entrada a la etapa de salida.

Para adaptarse al hinchamiento natural de la masa en ebullición, y para proveer espacio para la separación del vapor, el reactor se opera usualmente a un llenado de aproximadamente 10 a 90% preferiblemente 40 a 60% de su volumen.

El vapor pasa hacia afuera del reactor a un condensador externo en donde se condensa y puede también subenfriarse. Este condensado puede después manejarse en varias formas, por ejemplo:

1.- Si el reactor utilizado en esta invención está precedido por otro reactor en un tren de reactores múltiples, el condensado puede ser regresado a un reactor precedente.

2.- El condensado puede regresarse al compartimiento de entrada del reactor utilizado en esta invención, en donde se recalienta por condensación

de una fracción de los vapores previamente desprendidos y otros materiales libres de entrada, mezclados.

5 En un reactor de etapas, de compartimientos múltiples, cada etapa está bien mezclada, y la masa de reacción es substancialmente homogénea dentro de sí misma. Los discos que separan las etapas interrumpen el contraflujo de material entre los compartimientos. El espacio entre disco y coraza permite cierto contraflujo, y también permite el avance necesario de material a través de los compartimientos de la entrada del reactor a la salida del mismo, dando un flujo sustancialmente lineal.

10

En un reactor de etapas, provisto con compartimientos según se describe en la presente, la primera etapa tiene un nivel de conversión relativamente bajo, ya que siendo alimentado continuamente por monómero y jarabe prepolimerizado de baja conversión. Sin embargo, la rapidez de conversión en esta etapa es relativamente alta debido a la alta concentración de monómero.

15

20

En cada etapa subsecuente, el nivel de conversión es mayor que en la etapa precedente, lo que tiende a disminuir la rapidez de conversión. Sin embargo, este efecto es compensado por los hechos de que la

25

temperatura es mayor, y de que el monómero está siendo vaporizado de la masa. De tal manera, la conversión total a polímero que se obtiene por unidad de volumen de relleno del reactor en etapas es mayor que
5 aquella que podría obtenerse en un reactor de una sola etapa que produce un nivel de conversión final igual, a igual temperatura.

El espacio entre las mamparas de compartimento de disco rotatorio y la pared cilíndrica puede
10 ser de 1% a 10% del radio de la coraza, los valores mayores siendo apropiados para el extremo de alta conversión del reactor cuando la viscosidad está en el máximo. El flujo de la primera mezcla de polimerización hacia adelante, de etapa por etapa, se realiza a través de este espacio, y el vapor de la primera mezcla
15 de polimerización contrafluye también a través del espacio, por arriba del nivel de superficie de la masa.

Los ejemplos siguientes se establecen para ilustrar más claramente el principio y la práctica de esta invención para todo experto en la tecnología.
20 No se pretende que sean restrictivos sino meramente ilustrativos de la invención aquí descrita. Todas las partes están en peso, a menos que se indique otra cosa. Todos los pesos moleculares están en valores Staudinger
25 a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Se prepara una composición monomérica que consiste de 8 partes en peso de hule de polibutadieno estereoespecífico en 92 partes en peso de monómero de estireno, agitando la mezcla a 40° C durante 8 horas. El hule utilizado contiene aproximadamente 35% de estructura 1,4-cis; aproximadamente 55% de estructura 1,4-trans, y aproximadamente 10% de estructura 1,2-vinílica que tiene una viscosidad de Mooney del hule (ML-4, 100° C) en 55. A la composición monomérica anterior se le agregan 0.5 partes de aceite mineral blanco, 0.1 partes en peso de 3-(3', 5'-di-ter-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo y 40 partes en peso de monómero de estireno recirculado. Esta composición monomérica se alimenta continuamente a aproximadamente 65,8 kg/hora a un reactor inicial agitado con ancla, de 379 litros, operado a aproximadamente 50% de llenado y a 124° C, bajo una presión de nitrógeno de 1,39 kg/cm². El agitador tiene una anchura de aproximadamente 79 cm y gira a 65 rpm. Se bombea una primera mezcla que contiene aproximadamente 18% de poliestireno, del reactor anterior a una rapidez continua a modo de mantener un llenado esencialmente constante

en el mismo y fluye a la entrada del segundo reactor, un reactor isobárico agitado, en etapas. El segundo reactor tiene aproximadamente 189 litros de capacidad y opera a un relleno de aproximadamente 40%.

5 El reactor es de una longitud de aproximadamente 135 cm. El agitador consiste en una flecha horizontal sobre la cual se fija una serie de paletas de una anchura de aproximadamente 5,08 cm, que alternan a ángulos rectos entre sí de una manera similar a aquella mostrada en la figura 1. A lo largo de la flecha y girando con la misma, se encuentran cuatro
10 discos con un claro de pared radial promedio de aproximadamente 9,53 mm, que giran a 15 rpm. Estos discos están colocados para dividir el reactor en cinco etapas de volumen aproximadamente igual. La presión en este
15 reactor se mantiene en aproximadamente 141 kg/cm².

La segunda mezcla en la etapa final se mantiene en aproximadamente 166° C y contiene aproximadamente 62% de poliestireno. El vapor de estireno
20 evaporado del segundo reactor se condensa y el condensado se regresa al primer compartimento. La segunda mezcla se bombea continuamente de la etapa final a una rapidez que mantiene un llenado esencialmente constante en el segundo reactor y se surte a la entrada del
25 precalentador desvolatilizador. La segunda mezcla sale

del precalentador a aproximadamente 240° C y entra a
 una cámara desvolatilizadora mantenida a 50 Torr. Los
 vapores volátiles de la segunda mezcla que salen de la
 cámara desvolatilizadora se condensan y recirculan al
 5 primer sistema de alimentación al precalentador del
 reactor. Se extraen como purga aproximadamente 1,36
 kg/hora de los vapores desvolatilizados, condensados.
 El baño fundido desvolatilizado se alimenta de la cá-
 mara desvolatilizadora a un extrusionador que los trans-
 10 forma en una pluralidad de hebras que se enfrían después
 y se cortan en pastillas. El polímero combinado tiene
 un peso molecular de aproximadamente 51,000 Staudinger
 y un índice de dispersión de aproximadamente 3.1.

15	<u>Propiedades típicas</u>	
	Impacto Izod a 1.27 x 1.27 cm y a	
	23° C (Kg-cm/cm de ranura)	7,09
	Resistencia a la tensión al rela-	
	jamiento (kg/cm ²)	268,20
20	Resistencia a la tensión a la	
	falla (Kg/cm ²)	264,68
	Alargamiento a la tensión a la	
	falla (%)	25
	Índice de hinchamiento	9
25	Partes de injerto y oclusiones/hule	1,43:1
26	Tamaño de partícula de hule (micras)	1,5

Debe notarse que el primer reactor se operó a 124° C y el segundo reactor a aproximadamente 166° C, el primer reactor haciendo un primer polímero de peso molecular promedio elevado y un segundo reactor haciendo un segundo polímero de peso molecular promedio inferior. El precalentador del paso separador se operó a 240° C, causando entrelazamiento de la fase de hule, dando a la fase de hule un índice de hinchamiento de 9. Algo del polímero de bajo peso molecular puede formarse durante los pasos de calentamiento y separación. El polímero combinado de la fase rígida se encuentra que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 51.000 Staudinger y un índice de dispersión de 3,1, representativo de la distribución del peso molecular. Las partículas de hule tienen una morfología deseable que tiene un tamaño de partícula de 1,5 micras y que tiene una relación del nivel de injerto y oclusión a hule de 1.43 a 1.

20

EJEMPLO 2

Composición Monómerica que tiene menor contenido de Hule

25

Empleando el aparato y procedimiento del ejemplo 1, excepto según se indica, el procedimiento se realizó como sigue:

- a) La composición monomérica de alimentación contiene aproximadamente 3,5 partes de hule y 96,5 partes de estireno.
- b) La primera corriente de la mezcla del reactor de 378,5 litros contiene aproximadamente 19% de poliestireno, que opera a una polimerización en estado estable.
- c) El segundo reactor opera a 167° C y 1.36 kg/cm².
- d) La segunda mezcla del segundo reactor contiene aproximadamente 65% de poliestireno, operando a una polimerización en estado estable.
- e) La segunda mezcla del precalentador desvolatilizador está a aproximadamente 230° C.
- f) Los sólidos poliméricos se separaron de la segunda mezcla, de su fase volátil, como una polimezcla.

20 Propiedades Típicas de la Polimezcla

Impacto Izod, barra de 1,27 x 1,27 cm, 23° C	
(kg-cm/cm de ranura	4,09
Resistencia a la tensión al relajamiento (kg/cm ²)	352,57

25

	Resistencia a la tensión a la falla (kg/cm ²)	331,48
	Alargamiento a la tensión a la falla (%)	42
5	Indice de hinchamiento de la fase de hule	12
	Peso molecular Staudinger de polímero combinado con la fase rígida	52,000
	Indice de dispersión del polímero en la fase rígida	2,8
10	Tamaño de partícula de hule (micras)	1,8
	Partes de injerto y oclusiones/partes de hule	1,44 a 1,0

15 Debe notarse que el nivel de hule cargado fue inferior, 3,5% contra 8% , lo que da una resistencia al impacto inferior, de 4,09 kg-cm/cm de ranura. El precalentador se operó a 230° C contra 240° C y el índice de hinchamiento fue mayor, siendo de 12

20 contra 9 a 240° C, lo que muestra menos entrelazamiento de la fase de hule a medida que se abate la temperatura. Un nivel inferior de hule da un alargamiento menor a la falla, siendo de 42 contra 62. La resistencia a la tensión al relajamiento y a la falla se incrementan debido a que el contenido del llenador de hule

25 disminuye. El índice de dispersión se encontró que fue

de 2,8 y el peso molecular promedio fue de 52.000 Staudinger mostrando una distribución de peso molecular ligeramente más estrecha y un peso molecular promedio superior, correspondiendo a las temperaturas inferiores utilizadas en el paso de calentamiento. Por lo tanto, las polimezclas pueden confeccionarse a manera de tener ciertas propiedades físicas críticas que muestran la versatilidad del procedimiento para cambiar y controlar estas propiedades, ya sea variando la composición o las condiciones de operación, o ambas. Es evidente que el reactor agitado isobárico, en etapas, conserva la morfología de las partículas de hule, dando partículas de hule del tamaño deseado y que tienen niveles de injerto y oclusión deseables, contenidos en la fase de hule, sobre una escala de las concentraciones de hule en la composición monomérica.

EJEMPLO 3

20

Temperaturas de Tratamiento inferiores Versus Peso molecular

Empleando el aparato y el procedimiento del ejemplo 1, excepto en donde se indique, el procedimiento se realizó como sigue:

25

- 5
- a) El primer reactor de 379 litros se opera a 112°C y a un llenado de aproximadamente 86% ,
- b) El segundo reactor se opera a aproximadamente 1.12 kg/cm^2 y a un llenado de 52% , y el jarabe de la etapa final está a aproximadamente 157°C .
- 10 c) El peso molecular Staudinger de la fase rígida de la polimezcla es de aproximadamente 57.000 y el índice de dispersión es de aproximadamente 3,5.

d) Propiedades de Producto Típicas de la Polimezcla

15	Impacto Izod, barra de 1,27 x 1,27 cm, 23°C (kg-cm/cm de ranura)	7.63
	Resistencia a la tensión al relajamiento (kg/cm ²)	271,72
	Resistencia a la tensión a la falla (kg/cm ²)	264,68
20	Alargamiento a la tensión a la falla (%)	45
	Índice de hinchamiento	9
	Tamaño de partícula de hule (micras)	1,50
	Partes de injerto y oclusiones/partes de hule	1,30

25

Debe notarse que el primer reactor se operó a 112° C y el segundo reactor a 157° C, respecto al ejemplo 1, con correspondientes temperaturas de 124° C y 166° C. Esto produce un peso molecular superior en un primero y un segundo polímeros respectivamente, produciendo un polímero combinado con un peso molecular promedio de 57.000 versus 51.000 en el ejemplo 1. El índice de dispersión fue de 3,5, mostrando una distribución de peso molecular más amplia, que refleja una mayor diferencial de temperatura entre los dos reactores. El precalentador se operó de nuevo a 240° C, produciendo un índice de hinchamiento de aproximadamente 9 como en el ejemplo 1. El procedimiento de esta invención puede entonces manufacturar las propiedades de peso molecular deseadas ajustando las condiciones de operación en las dos zonas de reacción, conservando aun la morfología de las partículas de hule en los niveles deseados.

20

EJEMPLO 4

Llenado del Reactor Versus Salida

Empleando el aparato y los procedimientos del ejemplo 1, excepto según se indique, el procedimiento

25

to se realizó a un llenado inferior pero constante para demostrar la capacidad del procedimiento para variar la salida y producir aun productos de polimezcla que tienen gran utilidad pero a rapideces variables, dependiendo del producto necesario. Comercialmente, la detención e iniciación de los procedimientos continuos son costosas debido al tiempo necesario para alcanzar condiciones de estado estable. El procedimiento presente puede ajustarse fácilmente "sobre la marcha" para producir diferentes polímeros o menos o más polímeros según sea necesario. Puede comprenderse fácilmente que se podría operar a bajos llenados y a temperaturas superiores para producir polímeros de peso molecular bajo a altas rapideces. También, podría operarse a llenados superiores y temperaturas inferiores para producir más cantidad de polímero de peso molecular superior a rapideces altas.

Empleando los procedimientos y condiciones del ejemplo 2, excepto según se indique, el reactor 1 y el reactor 2 se operaron a un llenado relativamente bajo y el procedimiento se realizó como sigue:

a) La solución de la composición monomérica alimentada al primer reactor de 379 litros consiste en aproximadamente 45.5 kg/hora.

- b) El llenado del primer reactor de 379 litros es de aproximadamente 35% .
- c) El segundo reactor se opera a aproximadamente 30% de llenado.
- 5 d) La segunda mezcla del precalentador de volatilizador está a aproximadamente 225° C.
- e) La polimezcla se separó de la fase volátil de la segunda mezcla.

10 La polimezcla obtenida tuvo las siguientes propiedades:

	Impacto Izod (kg-cm/cm de ranura)	4,09
	Resistencia a la tensión al relajamiento (kg/cm ²)	5100
15	Resistencia a la tensión a la falla (kg/cm ²)	4750
	Alargamiento a la tensión a la falla (%)	40
	Indice de hinchamiento del hule	11,0
20	Indice de dispersión de polímero combinado con la fase rígida	2,9
	Peso molecular Staudinger de la fase rígida combinada	47.000
	Tamaño de partícula de hule(micras)	1,7

25

Partes de injerto y oclusiones por

partes de hule

1,45:1

5 Es evidente que el procedimiento puede realizarse a un llenado inferior, en comparación con el ejemplo 2, y producir aun una polimezcla de aproximadamente las mismas propiedades. El precalentador se operó a temperaturas ligeramente menores para mantener el índice de hinchamiento en una escala deseable mientras el tiempo de residencia en el calentador sea más prolongado a rapideces de producción inferiores.

10

15 CONTROL DE LA MORFOLOGIA DE PARTICULA DE HULE EN EL PROCEDIMIENTO, EN LA SEGUNDA ZONA DE REACCION

EJEMPLO 5

CONTROL

20 Se realizó una comparación de procedimientos utilizando dos reactores, ambos siendo reactores de tanque agitado continuos, en etapas, individuales (SSCSTR). El remplazo del reactor de tanque agitado isobárico, en etapas, continuo (CSISR) con el reactor (SSCSTR) dió una partícula de hule teniendo cantidades

25 de injerto y oclusiones menores que las deseables, siendo

éstas de aproximadamente 0,93 en comparación con un nivel preferido de 1:5 partes 1 parte de hule. Este ejemplo demuestra el problema de conservar la morfología de las partículas de hule. Cuando se cargan las dispersiones de hule de un (SSCSTR) que tiene una conversión de 27% a un segundo (SSCSTR) que está operando a un nivel de conversión de 64%, las partículas de hule pierden monómero de estireno ocluido a la fase de monómero-polímero por disminución, por extracción, del nivel de oclusiones en la partícula de hule final. Los ejemplos 1 a 4 que utilizan un (SSCSTR), que alimentan un (CSISR) demuestran que el (CSISR) que opera con una conversión de primera etapa aproximadamente en el mismo nivel de conversión que el material cargado del (SSCSTR) no extrae el monómero ocluido en la partícula de hule. A medida que la primera mezcla de polimerización se mueve a través de una pluralidad de etapas mediante flujo sustancialmente lineal, el ambiente de polimerización para la partícula de hule es sólo gradualmente cambiado y el monómero en la partícula de hule-monómero se polimeriza aproximadamente a la misma rapidez que en la fase de monómero-polímero, conservando mayores niveles de injerto y oclusiones por partes de hule.

Una composición monomérica conteniendo 6 partes del hule descrito en el ejemplo 1, disueltos

en 94 partes de estireno, se carga a una rapidez de 40,9 kg/hora a un primer (SSCSTR), mantenido a 135° C y aproximadamente 27% de poliestireno. La primera mezcla de este reactor se alimenta a un segundo (SSCSTR) mantenido a 160° C y 64% de poliestireno. La segunda mezcla del segundo reactor fluye a un precalentador y desvolatilizador. El estireno desvolatilizado se condensa y recircula al primer reactor. Los sólidos poliméricos desvolatilizados se transforman en pastillas que tienen las siguientes propiedades:

	Impacto Izod	
	(1,27 x 1,27 cm)	4,91 kg-cm/cm de ranura
	Peso molecular Staudinger del polímero	
15	combinado	48.000
	Tamaño de partícula de hule, Dw	1,7 micras
	Partes de injerto y oclusiones/partes	
	de hule	,93

20

EJEMPLO 6

PROCEDIMIENTO PRESENTE

25

El ejemplo 6 que sigue se realizó con

mucho como el ejemplo 5 utilizando un (CSISR) en lugar de un segundo (SSCSTR) para demostrar el procedimiento novedoso de esta invención. Debe notarse que las partes de injerto y oclusiones por parte de hule están a una relación de 1,43 a 1 en comparación con 0,93 para el ejemplo 5.

La composición monomérica de alimentación del ejemplo 5 se alimenta a 46,4 kg/hora al (SSCSTR) del ejemplo 5 mantenido a 135° C y aproximadamente 25% de poliestireno. La primera mezcla de este reactor se alimenta a un (CSISR) similar al segundo reactor del ejemplo 1. El efluente del segundo reactor se realiza a 165° C y contiene aproximadamente 66% de poliestireno. Esta segunda mezcla fluye a un precalentador y se desvolatiliza, y el estireno desvolatilizado se condensa y se recircula al primer reactor. Los sólidos poliméricos desvolatilizados se transforman en pastillas que tienen las siguientes propiedades:

Impacto Izod (1,27 x 1,27 cm)	6,0 kg-cm/cm de ranura
Peso molecular Staudinger del polímero combinado	48.000
Tamaño de partícula de hule, Dw	1,9 micras
Partes de injerto y oclusiones/partes de hule	1,43

25

EFICIENCIA DE POLIMERIZACION DE LA SEGUNDA
ZONA DE UN (CSISR) VERSUS UN (SSCSTR)

5

EJEMPLO 7

(CSISR) DE LA SEGUNDA ZONA

Una primera mezcla de un primer (SSCSTR) que opera a 124° C, conteniendo aproximadamente 5,6% de hule, descrito en el ejemplo 1 y 19% de poliestireno, se alimentan a 64.1 kg/hora a un segundo reactor que consiste de un (CSISR) dividido en siete etapas. El llenado utilizado en este segundo reactor en estado estable es de aproximadamente 60 kg y la segunda mezcla que sale del compartimiento corriente abajo está a aproximadamente 166° C y contiene sólidos poliméricos en una cantidad de aproximadamente 52% de poliestireno y 5,6% de hule. La presión del reactor es de aproximadamente 1,41 kg/cm². El polímero combinado de poliestireno tiene un peso molecular de Staudinger de aproximadamente 51.000. El ejemplo 8 siguiente demuestra la eficiencia inferior de los reactores de tipo (SSCSTR).

10

15

20

EJEMPLO 8

(SSCSTR) DE LA SEGUNDA ZONA

25

Una primera mezcla de un (SSCSTR), si-
milar a aquel descrito en el ejemplo 7, se alimenta en
una cantidad de 64,1 kg/hora a un segundo (SSCSTR). Es-
te reactor se opera en estado estable a 165° C y se for-
5 ma una segunda mezcla que tiene un contenido de sólidos
poliméricos similar al del jarabe en el compartimiento
corriente abajo del reactor descrito en el ejemplo 7.
Se encontró que el llenado del (SSCSTR) tuvo que reali-
zarse a aproximadamente 66,3 kg para proveer el mismo
10 porcentaje de sólidos poliméricos en la segunda mezcla
que sale del segundo reactor. Por lo tanto, el reac-
tor isobárico agitado, en etapas, puede producir el
mismo porcentaje de sólidos poliméricos en el ejemplo
7 con aproximadamente 11% menos de llenado gravimétri-
15 co que a un reactor de tanque agitado, continuo, que
opera bajo las mismas condiciones. Esta capacidad está
basada en el hecho de que los monómeros de estireno es-
tán siendo separados de las etapas corriente abajo en
donde las rapideces de polimerización son relativamen-
20 te bajas y se están regresando al primer estado al cual
las rapideces de polimerización son relativamente altas.
También, esta capacidad está basada en el hecho de que
el procedimiento de la segunda etapa del (CSISR) provee
una mayor rapidez de conversión de monómero a polímero
25 en las etapas previas, proveyendo una relación de con-

versión mayor, global, para un reactor de etapas múltiples que un reactor de una sola etapa que opere al mismo nivel de conversión final. Por lo tanto, el (CSISR) convierte más monómero a polímero por unidad de volumen y llenado del reactor. El procedimiento presente, después de utilizar la polimerización isobárica en etapas y agitada para realizar rapidezces de polimerización globales superiores para una sola zona de reacción se encontró que es novedoso, proveyendo un procedimiento de gran utilidad en la manufactura de polimezclas.

EFICIENCIA DE POLIMERIZACION DEL PROCEDIMIENTO AGITADO

ISOBARICO, EN ETAPAS, A CONVERSIONES SUPERIORES

EJEMPLO 9

(CSISR) DE LA SEGUNDA ZONA

Una primera mezcla de una primera zona de reacción según se describió en el ejemplo 1 y operando a 124° C conteniendo aproximadamente 6,5% de hule y 22% de poliestireno, se alimenta a una cantidad de 55,9 kg/hora, a un (CSISR) de la segunda zona de reacción dividido en siete etapas. En un estado estable, el llenado de la segunda zona es de aproximadamente

66,3 kg y la primera mezcla que entra a la primera etapa está a 124° C y la segunda mezcla que sale de la etapa corriente abajo está a aproximadamente 174° C, contiene aproximadamente 71,5% de poliestireno y 0,5% de hule. La presión en el reactor es de aproximadamente 1,41 kg/cm² y el polímero combinado de poliestireno tiene un peso molecular Staudinger de aproximadamente 50.000.

10

EJEMPLO 10

(SSCSTR) DE LA SEGUNDA ZONA

Una primera mezcla similar a aquella descrita en el ejemplo 9, se alimenta en una cantidad de 55.9 kg/hora a un (SSCSTR). Este reactor se opera en estado estable a 162° C. y una segunda mezcla similar a la segunda mezcla que sale del compartimiento corriente abajo del reactor descrito en el ejemplo 9. Se encontró que el llenado de este reactor tuvo que ser aproximadamente 129,1 kg, aproximadamente 94% mayor que la del reactor del ejemplo 9 para producir el mismo nivel final de conversión. El ejemplo 10 que utiliza un procedimiento de reactor de tanque agitado continuo, en etapas, individual, en vez de un procedimiento en un reactor isobárico, en etapas de esta invención como

una segunda zona, demuestra que dicho procedimiento requiere a groso modo el doble del volumen de llenado en el reactor para producir el mismo nivel de conversión en la segunda mezcla, lo que quiere decir que el poli-
5 -rato es de aproximadamente 50% de un procedimiento en un reactor en etapas ambos operándose a la misma producción. La eficiencia volumétrica del procedimiento de reactor en etapas fue inesperadamente alta. También, la habilidad del procedimiento para mantener la morfo-
10 logía de la partícula de hule a través de su polimerización progresiva en etapas, ha hecho que el procedimiento sea de gran utilidad en la producción de polimezclas poliméricas reforzadas con hule.

15

EJEMPLO 11

CARACTERISTICAS DE FLUJO LINEAL

REACTOR ISOBARICO AGITADO, EN ETAPAS

20 Empleado los materiales de alimentación, los procedimientos y el aparato del ejemplo 1, excepto según se indique, se alimentó una primera mezcla del reactor 1 al reactor SISR, operando a 161° C, en la etapa final y con una velocidad del agitador de 25 rpm. Las mamparas del reactor en rotación variaron en su número y colocación para determinar su efecto sobre el
25

nivel de conversión alcanzado en cada etapa del reactor. Se utilizaron tres configuraciones teniendo 3, 5 y 9 etapas. La mezcla de reacción se analizó en cada etapa para el porcentaje de sólidos después de que en el reactor se alcanzó la polimerización en estado estable. El porcentaje de sólidos se correlaciona con el nivel de conversión encontrado en cada etapa.

Se hizo una primera operación utilizando tres etapas o cámaras. Las cámaras variaron en su longitud, la primera siendo de aproximadamente 74,9 cm de longitud, la segunda de aproximadamente 27,9 cm y la tercera de aproximadamente 31.8 cm. El nivel de sólidos en las correspondientes cámaras fue de aproximadamente 37,5%, 49,5% y 72%. La primera mezcla del primer reactor, que entra a la primera cámara, tuvo aproximadamente 26% de sólidos, de los cuales el 8% fue hule y 18% poliestireno. Es evidente que el nivel de conversión en cada compartimento es creciente, mostrando un avance neto de materiales o flujo a través del reactor aunque puede ocurrir algún contramezclado. Este flujo de avance neto demuestra que el reactor tiene un flujo lineal neto definido como flujo lineal substancial en la presente invención. Aquellos expertos en la tecnología reconocerán que si el flujo no fue substancialmente lineal, el porcentaje de sólidos en cada etapa sería

aproximadamente el mismo, que es la característica de un reactor de una sola etapa. Según se discutió ya, en la presente invención es importante que la primera mezcla sea cargada a una segunda zona de reacción en etapas, de flujo substancialmente lineal, ó la partícula de hule perderá una porción de su fase monomérica y tendrá un menor nivel de oclusiones.

Se realizó una segunda operación utilizando cinco etapas de aproximadamente 76,2, 12,7, 12,7 y 20,3 cm respectivamente. El contenido de sólidos se midió como 36,5% en la primera etapa, 49,5% en la tercera etapa y 72% en la quinta etapa, mostrando un flujo de avance neto y un flujo substancialmente lineal a través del reactor.

Se realizó una tercera operación utilizando 9 etapas de aproximadamente 40,6, 10,2, 10,2, 10,2, 10,2, 10,2, 10,2 y 22,9 cm, respectivamente. El contenido de sólidos de la primera mezcla que entra a la primera etapa fue de aproximadamente 20%, el contenido de sólidos de la primera etapa midiéndose en 23,5%, el segundo en 25%, el cuarto en 31%, el séptimo en 44,5% y el noveno en 68%. Los datos anteriores muestran un flujo de avance neto y un flujo substancialmente lineal a través del reactor.

Se apreciará que, aunque las modalidades

de la presente invención según se muestran y describen en la presente están necesariamente limitadas a unas cuantas formas de la presente invención, son factibles y prácticas muchas variaciones y modificaciones de las mismas sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención discutida y reivindicada en la presente.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de Septiembre de 1973, bajo el Nº 398.721, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

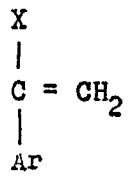
Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1º.- Un procedimiento industrial continuo de polimerización en masa para preparar polímeros de elevada resistencia al impacto, que contiene una fase de hule injertada y dispersada, caracterizado por las operaciones de : A) cargar continuamente, a una zona de reacción inicial, continua, agitada e isotérmica una composición monómera que comprende al menos un monómero monoalquenilaromático de la fórmula

5

10



15

en la cual Ar se selecciona del grupo que consiste en fenilo, halofenilo, alquifenilo, alquilhalofenilo y mezclas de los mismos y X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un radical alquilo de menos de tres átomos de carbono que tiene aproximadamente 2 a 15% en peso de un hule diénico disuelto en la misma, B) mantener las condiciones de reacción en dicha zona de reacción inicial continua agitada e isotérmica que tiene un llenado constante de 10 a 100% de su volumen con dicha composición monómera de modo que se produzca una polimerización

20

25

rización en estado estacionario de dicho monómero en la que aproximadamente 10 a 50% en peso de dicho monómero se polimeriza a un primer polímero de peso molecular medio predeterminado, siendo injertada al menos una parte de dicho primer polímero a dicho hule diénico y disolviéndose el resto en dicho monómero alquenilaromático en calidad de fase monómera-polímera, dispersándose dicho hule diénico y dicho hule diénico injertado en dicha fase monómera-polímera en calidad de partículas de hule-monómero que tienen un diámetro medio de aproximadamente 0,5 a 10 micras y que tienen ocuidas en ellas una parte de dicha fase monómera-polímera; C) retirar continuamente de dicha zona de reacción inicial dicha fase monómera-polímera que tiene dispersada en ella dichas partículas de hule-monómero en calidad de primera mezcla; D) cargar continuamente dicha primera mezcla a una primera etapa de una zona de reacción continua agitada, isóbara en etapas que tiene una pluralidad de etapas de modo que se produce un flujo sustancialmente lineal a través de dichas etapas aguas abajo hasta una etapa final, funcionando cada una de dichas etapas a un llenado gravimétrico sustancialmente constante de aproximadamente 15 a 90% de su volumen, de la primera mezcla de polimerización; E) mantener las condiciones en dicha zona de reacción continua agi-

tada, isóbara, en etapas como segunda zona de reacción de modo que polimerice dicha primera mezcla por polimerización en flujo sustancialmente lineal en múltiples etapas progresivas, funcionando la totalidad de dichas etapas con agitación de cizallamiento y enfriamiento común de la fase de vapor evaporante en condiciones isóbaras en dicha segunda zona, disponiendo cada una de dichas etapas con polimerización en estado estacionario a temperatura controlada y contacto líquido interfacial etapa a etapa que establece un gradiente de presión desde la primera etapa aguas abajo hasta la etapa final que causa el flujo sustancialmente lineal a través de dicha segunda zona, funcionando todas las etapas citadas a niveles de conversión predeterminados que producen un polímero complejo en calidad de segundo polímero en dicha segunda zona, que tiene una distribución de pesos moleculares y un peso molecular medio predeterminados manteniendo por lo tanto la integridad estructural de dicha partícula de hule-monómero, produciendo dicha segunda zona una segunda mezcla que tiene un contenido en sólidos del segundo polímero que está determinado por dicha polimerización en estado estacionario en múltiples etapas y la evaporación de dichos monómeros, F) retirar continuamente dicha segunda mezcla de dicha etapa final, comprendiendo dicha segunda mezcla de aproximadamente

50 a 90% en peso de dichos primer y segundo polímeros como polímero combinado que tiene una distribución de pesos moleculares predeterminada, siendo injertada a dicho hule diénico al menos una parte de dichos primero y segundo polímeros y disolviéndose el resto en dicha fase monómera-polímera que tiene aproximadamente 2 a 15% de dicho resto de hule diénico dispersado en dicha fase monómera-polímera en calidad de partículas injertadas de hule-monómero que tienen un diámetro medio de 0,5 a 10 micras, y que tienen ocluidas en ellas una parte de dicha fase monómera-polímera, siendo dichos polímeros combinados y dicho hule diénico injertado susceptibles de separarse como sólidos polímeros de una fase volátil de la segunda mezcla; G) separar continuamente una fase vapor desprendida de dicha primera mezcla de polimerización en dicha zona de reacción agitada, isóbara, en etapas a un caudal suficiente para mantener la temperatura de dicha primera mezcla a una temperatura predeterminada y bajo una condición isóbara predeterminada; H) siendo la retirada de dicha segunda mezcla de dicha etapa final a un caudal aproximadamente el caudal total en el que todas las adiciones se efectúan para todas las etapas de dicha zona de reacción agitada isóbara, en etapas y continua; I) calentar dicha segunda mezcla a temperaturas suficientemente elevadas hasta que dichas

partículas de hule-monómero injertadas se reticulan hasta un índice de hinchamiento predeterminado; J) separar dichos sólidos polímeros de dicha fase volátil de la segunda mezcla en la que dichos sólidos polímeros comprenden una polimezcla de dichos polímeros combinados que tienen dispersados en ella partículas de hule reticulado que tienen ocluidos e injertados los primero y segundo polímeros presentes en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 5 gramos por cada gramo de hule y un diámetro medio de 0,5 a 10 micras.

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho compuesto monoalquenilaromático es estireno, alfa-metilestireno, cloroestireno, dicloroestireno, bromoestireno, dibromoestireno o mezclas de ellos.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho hule diénico es polibutadieno, poliisopreno, poli-2-clorobutadieno, poli-1-clorobutadieno, copolímeros y copolímeros de bloque de butadieno-estireno, butadieno-cloropreno, cloropreno-estireno, cloropreno-isopreno, 2-clorobutadieno-1-clorobutadieno o sus mezclas, siendo dicho hule diénico polibutadieno que tiene un contenido de isómero cis de aproximadamente 30 a 98%, un intervalo de T_g de -50 a -105° C y dicho monómero monoalquenilaromático es estireno.

4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque las condiciones de reacción de la operación (B) se mantienen a una temperatura de 110^o a 140^o C, bajo presión superior a la atmosférica, y en el que el primer polímero de la operación (B) se polimeriza hasta un peso molecular medio predeterminado de aproximadamente 40.000 a 100.000 (Peso molecular de Staudinger).

5^a.- un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha zona de reacción isotérmica inicial, continua y agitada se agita a un régimen: (a) al menos suficiente para producir agitación de cizallamiento y la dispersión de dicha fase de monómero-hule en dicha fase monómera-polímera; y (b) para mantener homogénea dicha segunda mezcla en cuanto a la temperatura y a la separación de fase vapor.

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el segundo polímero de la operación (E) se polimeriza hasta un peso molecular medio predeterminado de aproximadamente 40.000 a 100.000 (Peso molecular medio de Staudinger).

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la fase vapor separada en la operación (G) se licua y devuelve de tal modo que al menos una parte de dicha fase de vapor licuada se de-

vuelve a dicha zona de reacción isotérmica inicial a un caudal tal que se mantiene la polimerización en estado estacionario.

5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque dicha fase de vapor licuada se devuelve a la primera etapa, de dicha zona de reacción agitada, isóbara en etapas.

10 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la carga continua de dicha composición monómera en la operación (A) se realiza a un caudal aproximadamente igual al caudal al que se retira la primera mezcla en la operación (C).

15 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el calentamiento de la operación (I) es a una temperatura de aproximadamente 200° C a 250° C.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fase volátil de la segunda mezcla de la operación (J) se licua y al menos una parte se devuelve a dicha zona de reacción continua agitada, isóbara en etapas a un caudal tal que se mantiene la polimerización en estado estacionario.

25 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dichas partículas de hule-monómero injertadas reticuladas en la operación (I)

son reticuladas hasta un índice de hinchamiento de aproximadamente 7 a 20.

5 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha zona de reacción continúa agitada, isóbara en etapas de la operación (D) tiene 2 a 15 etapas.

10 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la separación de dicha fase de vapor de dicha segunda mezcla en la operación (C) se realiza a un caudal suficiente para mantener la temperatura de dicha segunda mezcla en el intervalo de aproximadamente 130 a 180° C y bajo una presión isóbara en el intervalo de 0,49 a 1,96 Kg/cm² absolutos.

15 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho polímero combinado tiene un peso molecular medio de 40.000 a 70.000 Staudinger y un índice de dispersión de 2,2 a 3,5.

20 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha composición monómera tiene presente aproximadamente 0,001 a 3,0 por ciento en peso de un catalizador generador de radicales libres, siendo dicho catalizador generador de radicales libre peróxido de diterc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, per
25 benzoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido

de terc-butilo, carbonato de isopropilo o mezclas de ellos.

17^a.- Un procedimiento industrial continuo de polimerización en masa.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta ochenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 OCT. 1974

P.A.

Oscar de Fozaburu
Por Poder.

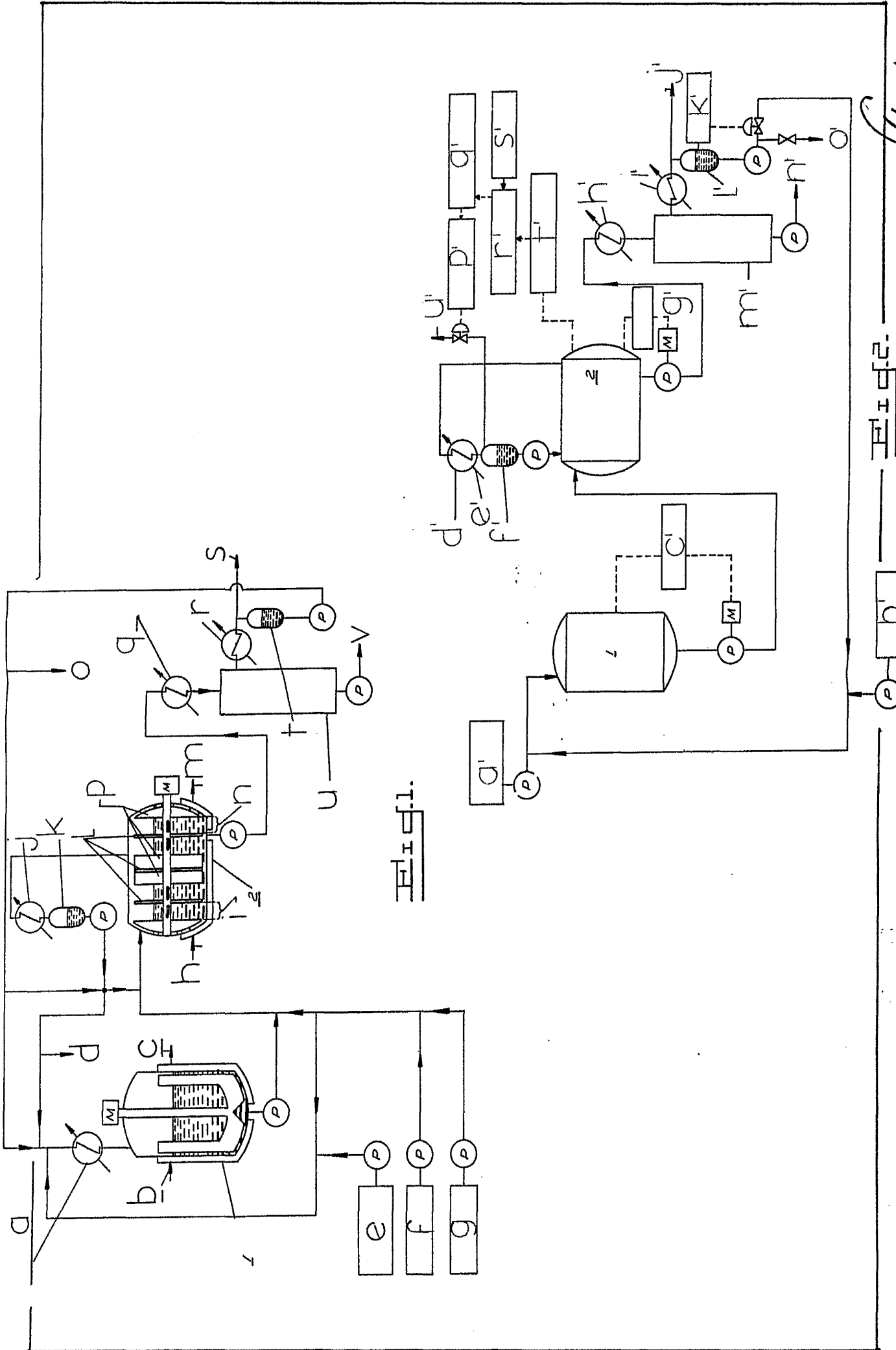


Fig. 1.

Fig. 2.

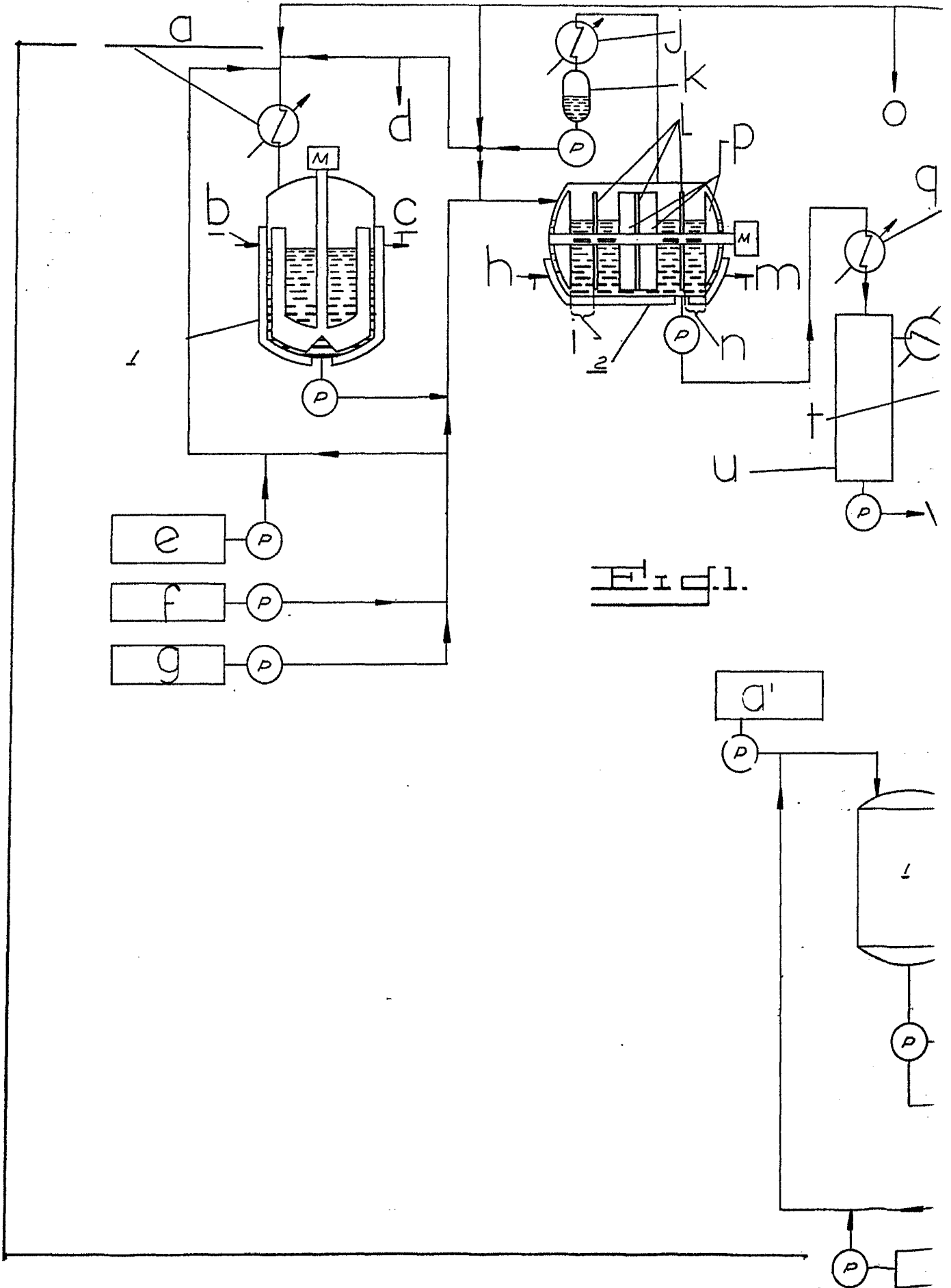


Fig. 1.

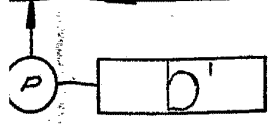
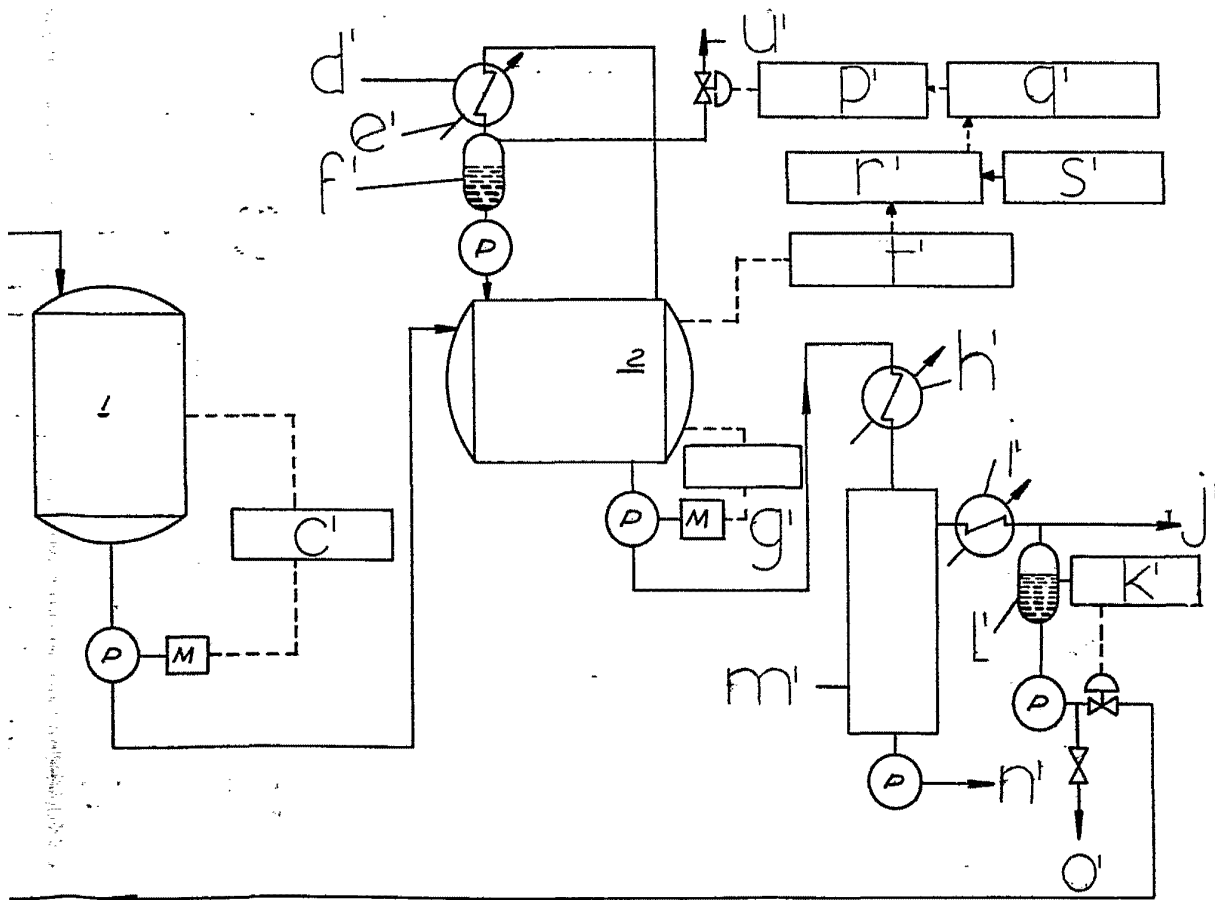
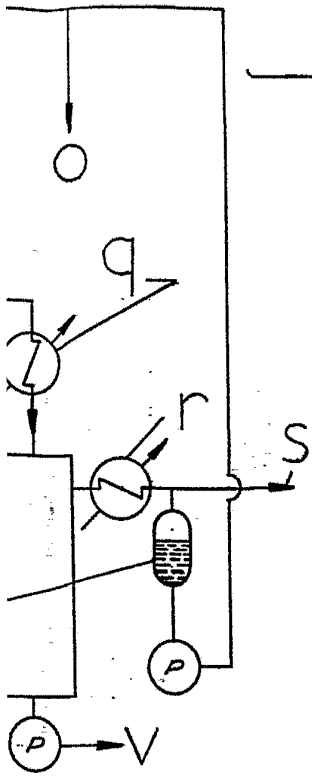


Fig. 2.

Oscar de Elzaburu
Por Favor.