

P.- 22.709.-

Case 61-17



1962

REHECHA I.

276774

7 SEP. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 25 de Abril de 1962, con el núm. 276.774

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED, entidad canadien
se, establecida en Sarnia, Ontario, Canadá, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN MONOMERO
OLEFINICO".-

Este invento se refiere a la polimerización y copoli-
merización en solución de monómeros de olefina y especialmen-
te a la producción de polímeros de 1,3-dienos y copolímeros
de etileno y propileno por polimerización en solución. Di-
5 cha polimerización se realiza en un disolvente inerte, gene-
ralmente un hidrocarburo alifático o aromático, aunque, en
algunos casos, por ejemplo en la polimerización de 1,3-bu-
tadieno, se puede usar el monómero mismo como disolvente.

Al poner en práctica la polimerización en solución de
10 monómeros de olefina en escala comercial se ha tropezado con



dificultades considerables. La reacción de polimerización es exotérmica, y por tanto, es necesario retirar continuamente el calor de la zona de reacción. Sin embargo, esto se complica por el hecho de que, en muchos casos, los polímeros producidos permanecen disueltos en el disolvente. Las soluciones viscosas de polímeros obtenidas de este modo constituyen medios de transferencia térmica muy pobres. Se puede mejorar la transferencia térmica efectuando una agitación continua de manera que se mantenga la masa de la mezcla reaccionante continuamente mezclada, pero la experiencia ha demostrado que, incluso los mejores tipos de agitadores, pueden resultar incapaces de dar los resultados apetecidos. Otro recurso consiste en realizar la polimerización en un reactor que contenga serpentines refrigerantes alrededor de los cuales se hace fluir la mezcla de reacción, pero esto no da muy buen resultado, porque los serpentines refrigerantes presentan una obstrucción mecánica considerable a la circulación de la mezcla de reacción viscosa dentro del reactor.

Como la viscosidad de la mezcla de reacción depende de la concentración del polímero en la misma, un método para superar las dificultades de transferencia térmica arriba mencionadas, consiste en operar con una concentración baja de polímero en la mezcla de reacción. Este es un recurso conveniente, ya que, si la concentración de polímero se rebaja, la producción de polímero, para un sistema reaccionante dado, se rebaja en una cantidad correspondiente. Sin embargo, esta producción rebajada tenía que tolerarse porque los métodos hasta ahora conocidos para realizar procedimientos de polimerización en solución



75

de monómeros de olefina eran incapaces de efectuar la necesaria eliminación de calor cuando se operaba con soluciones muy viscosas de elevado contenido de polímero. Esto es particularmente válido para el caso de algunos polímeros en los que las propiedades del polímero obtenido empeoran considerablemente si se deja subir excesivamente la temperatura en la zona de reacción. Por ejemplo, en la fabricación de cis-1,4-polibutadieno, es necesario mantener la temperatura dentro de la zona de reacción bastante baja, si se quiere obtener un elevado contenido de cis. La temperatura máxima que puede permitirse en la zona de reacción depende en cierta medida de la naturaleza del disolvente que se emplee para realizar la reacción de polimerización pero, en general, son convenientes temperaturas por debajo de 37,7°C. Además, en algunos casos, se consiguen contenidos de cis más elevados si la reacción de polimerización se realiza con concentraciones altas de polímero en la mezcla de reacción; por consiguiente, es preciso operar con una mezcla de reacción de alta viscosidad si se quiere obtener el producto óptimo.

Un objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento para efectuar la polimerización en solución de monómeros de olefina que puede funcionar con elevadas concentraciones de polímero en la mezcla de reacción al mismo tiempo que facilita la eliminación de calor de la zona de reacción para mantener la temperatura en dicha zona de reacción a un valor predeterminado.

El invento proporciona, en un procedimiento para polimerizar un monómero de olefina en una mezcla de reacción viscosa en el que la temperatura de dicha mezcla de

276774



reacción se mantiene en un valor escogido, por intercambio térmico entre dicha mezcla de reacción y una superficie refrigerada, el mejoramiento que comprende efectuar la perturbación de dicha mezcla de reacción inmediatamente adyacente a dicha superficie refrigerada.

El invento proporciona además, en un procedimiento para la polimerización de un monómero de olefina en el que dicha polimerización se efectúa catalíticamente dentro de una zona de reacción, envuelta por lo menos parcialmente en una superficie refrigerada, para dar una mezcla de reacción que tiene polímero disuelto en la misma, el mejoramiento que comprende efectuar la perturbación de la mezcla de reacción inmediatamente adyacente a una proporción principal de dicha superficie refrigerada, rebajando así al mínimo la formación de una capa estancada sobre dicha proporción principal de la mencionada superficie refrigerada.

Desde un punto de vista ideal, la perturbación de la mezcla de reacción debe efectuarse inmediatamente después adyacente a la totalidad de la superficie refrigerada. Sin embargo, en la práctica, la forma del reactor puede hacer que sea difícil conseguir esto, debido a las dificultades mecánicas que se presentan al intentar efectuar dicha perturbación adyacente a una porción curvada de la superficie refrigerada. Preferiblemente, la perturbación de la mezcla de reacción se logra rascando la superficie refrigerada. Al hacer referencia en esta Memoria Descriptiva y en las reivindicaciones que figuran al final, al rascado de una superficie, se entiende que se alude a un elemento de rascado, por ejemplo, una hoja, que

270114



se pone en contacto positivo con la superficie refrigera-
da y que se arrastra por la misma. Existen reactores en
los que, lo que puede denominarse "rascado en proximidad"
de una superficie refrigerada, se efectúa por medio de un
5 elemento mecánico que se mueve muy cerca de la superficie
refrigerada, y por ejemplo, a una distancia de menos de 0,15
cm. Sin embargo, los reactores de este tipo no dan resul-
tado satisfactorio para poner en práctica el método del
presente invento, porque la holgura entre el elemento me-
10 cánico y la superficie refrigerada en estos reactores es
suficientemente grande para permitir la formación sobre
la superficie refrigerada de una capa estancada de espe-
sor considerable. Las alusiones, en esta Memoria Descrip-
tiva y en las reivindicaciones que figuran al final, a la
15 realización de la perturbación inmediatamente adyacente
a una superficie refrigerada, deben interpretarse en el
sentido de que la perturbación tiene lugar sustancialmen-
te justo hasta la misma superficie, en tanto en cuanto lo
permiten las discontinuidades microscópicas y otras irre-
20 gularidades de la superficie. Para fines prácticos, un
elemento que se mueva a través de la superficie refrige-
rada con una holgura extraordinariamente pequeña sería ca-
paz de disminuir suficientemente la formación de capas
estancadas para proporcionar el deseado mejoramiento de
25 la transferencia térmica desde la mezcla de reacción has-
ta la superficie refrigerada. Sin embargo, es difícil y
caro construir un reactor que tenga un elemento mecánico
que pueda moverse tan cerca de sus paredes sin tocarlas.
Por consiguiente, aunque un dispositivo de este tipo ten-
30 dría la ventaja de evitar el desgaste mecánico del elemen

270-33



to que barre la superficie refrigerada, es preferible, en general, efectuar la perturbación de la mezcla de reacción inmediatamente adyacente a la superficie refrigerada mediante rascadores que hacen contacto positivo con la superficie refrigerada. Preferiblemente, los elementos de rascado están firmemente apretados contra la superficie refrigerada a medida que se mueven a través de la misma.

La perturbación de la mezcla de reacción inmediatamente adyacente a la superficie refrigerada origina el movimiento positivo de la mezcla de reacción apartándola de la región inmediatamente adyacente a la superficie refrigerada. En un caso ideal, la perturbación sería de naturaleza ininterrumpida, pero esto es difícil de conseguir en la práctica. Sin embargo, se ha encontrado que da resultado satisfactorio efectuar la perturbación intermitente que causa un movimiento periódico de la mezcla de reacción apartándola de la región inmediatamente adyacente a la superficie refrigerada, de manera que cualquier capa estancada que pueda formarse sobre la superficie refrigerada tiene solamente una existencia muy breve antes de su destrucción.

La eliminación de calor de la zona de reacción puede facilitarse proporcionando una zona de mezclado confinada dentro de la zona de reacción, y haciendo que la mezcla de reacción circule primero a través de la zona de mezclado y luego a través de una porción anular de la zona de reacción limitada sobre ambos lados por superficies refrigeradas que se están rascando continuamente. La zona de mezclado confinada puede estar limitada por la pared interna de una camisa de enfriamiento anular; la pared ex-



terna de la camisa de enfriamiento constituye entonces una de las superficies refrigeradas que limitan la porción anular de la zona de reacción que acaba de mencionarse. En una construcción de este tipo, esta porción anular de la zona de reacción rodea la zona de mezclado.

El procedimiento de este invento es aplicable en general a la polimerización y copolimerización en solución de monómeros olefínicos. La alusión general que aquí se hace a polímeros se entiende que abarca homopolímeros y copolímeros. La naturaleza del monómero, del catalizador o del disolvente no es una característica crítica del invento. La polimerización en solución de monómeros olefínicos, especialmente etileno, se conoce actualmente bien. Varias olefinas, tales como etileno, propileno, butileno, butadieno, isopreno, estireno, etc., pueden polimerizarse a presiones y temperaturas relativamente bajas para dar polímeros y copolímeros de elevado peso molecular, usando un procedimiento que se basa en una mezcla catalítica de un agente reductor organo-metálico y compuestos reducibles de metales pesados. Este procedimiento se realiza usualmente en presencia de un disolvente orgánico, tal como butano, pentano, hexano, buteno-1, buteno-2, benceno, tolueno, clorobenceno y análogos a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 0°C y 100°C. En muchos casos, el polímero o el copolímero producido permanece en solución en el disolvente orgánico en el que se realiza la polimerización. Una tal solución es altamente viscosa y se suele designar con el nombre de un "cemento".

Los agentes reductores que se emplean en el catalizador son compuestos organo-metálicos de metales de los



Grupos I, II y III, del Sistema Periódico, siendo los que más comúnmente se usan los del grupo III del Sistema Periódico, incluyendo varios aluminio-trialcoholes tal como aluminio-trimetilo, aluminio-trietilo, aluminio-tripropilo y aluminio-trialcoholes más elevados, así como monohaluros de dialcohol-aluminio, dihaluros de monoalcohol-aluminio e hidruros de dialcohol-aluminio. Aunque el aluminio es el componente metálico preferido del agente reductor, puede sustituirse por otros metales del Grupo III, tal como galio, indio o talio, así como por los metales de los Grupos I y II. Los compuestos de metal pesado reducibles que generalmente se usan son sales de metales pesados, prefiriéndose las de los metales pesados de los Grupos IVB, VB, VIB y VIII, y particularmente de titanio, circonio, vanadio, uranio, torio, cromo, hierro, níquel y cobalto. Entre las sales de los metales pesados que pueden usarse figuran haluros, haluros complejos, oxihaluros, alcóxidos, acetatos, acetilacetatos y análogos.

Ciertos compuestos olefínicos pueden polimerizarse también usando metales alcalinos y organo-compuestos de metales como los mencionados sin los compuestos de metal pesado de los sistemas catalíticos arriba descritos. Por ejemplo, pueden polimerizarse butadieno, isopreno, y estireno usando metales alcalinos, tales como sodio, potasio y litio, así como organo-compuestos de metales alcalinos, por ejemplo alcoholes de metal alcalino de los cuales son ejemplos bien conocidos el butil-sodio, butil-litio, amil-sodio y amil-litio, y compuestos de arilo, tales como bencil-sodio, bencil-litio, toлил-potasio y naftil-litio.

Recientemente se ha manifestado un interés conside-

276774



rable por la producción de polímeros estereoespecíficos de dienos conjugados, especialmente 1,3-dienos tales como isopreno o 1,3-butadieno. Los polímeros de 1,3-dienos pueden existir en una configuración cis-1,4-, trans-1,4-
5 o 1,2, y la polimerización de butadieno o isopreno usando uno de los catalizadores arriba mencionados, da como resultado generalmente un polímero que es una mezcla de las diversas configuraciones posibles.

La configuración estereoquímica de un polímero diénico ejerce una influencia profunda sobre sus propiedades físicas, según se manifiesta por la diferencia entre caucho natural y gutapercha. El caucho natural es un poliisopreno que tiene prácticamente en su totalidad la configuración cis, mientras que la gutapercha es un poliisopreno que tiene prácticamente la configuración trans en su totalidad. Desde hace mucho tiempo interesaba fabricar un caucho sintético con propiedades físicas parecidas a las del caucho natural, pero la polimerización de dienos con ayuda de los catalizadores arriba mencionados no ha
15 podido dar tal caucho sintético, porque los polímeros obtenidos no tenían la configuración estereoquímica adecuada, es decir, en lugar de estar prácticamente en la configuración cis en su totalidad, eran mezclas de las diversas configuraciones posibles.

Sin embargo, trabajos recientes han demostrado que algunos catalizadores son capaces de polimerizar isopreno o butadieno para dar un producto estereoespecífico que tiene predominantemente configuración cis o configuración trans. Así, se ha descubierto que un catalizador conteniendo yodo, que comprende un agente reductor organometálico
25
30



y un compuesto reducible de titanio, por ejemplo tetrayo-
duro de titanio, efectúa la polimerización de butadieno
para dar un polibutadieno que es principalmente de confi-
guración cis; el agente reductor organometálico puede ser,
5 por ejemplo, un aluminio-trialcoholo en el que el alcoholo
contiene de uno a seis átomos de carbono. Igualmente,
se han usado con éxito considerable en la producción de
polímeros cis de butadieno catalizadores constituídos por
mezclas de sales de metales del Grupo VIII, especialmente
10 sales de cobalto, con haluros de dialcoholo-aluminio. Por
otra parte, pueden obtenerse polímeros cis de isopreno,
pero no de butadieno, con ayuda de litio o un litio-alcoholo,
tal como butil-litio, como catalizador. No se cono-
ce de un modo completo el mecanismo por el cual se obtie-
15 ne un polímero de elevado contenido cis o de elevado con-
tenido trans. Sin embargo, desde el punto de vista del
presente invento, es interesante señalar, que en muchos
sistemas, se obtiene un producto mejor cuando el conteni-
do sólido de la solución de polímero es lo más elevado
20 posible, y cuando la reacción se realiza estando la mezcla
de reacción a una temperatura relativamente baja. Por es-
ta razón, el método del presente invento es particularmen-
te aplicable a la producción de polímeros estereoespecífi-
cos de 1,3-dienos conjugados.

25 El invento se describirá a título ilustrativo, pero
no limitativo, con referencia a los dibujos que se adjun-
tan, en los cuales,

La figura 1 es una vista esquemática de aparato pa-
ra realizar el método del invento, y

30 La figura 2 es un plano a lo largo de la línea II-II

273774



de la figura 1, con algunos detalles suprimidos para mayor claridad.

El aparato de la figura 1 comprende una vasija de mezclado 1 a la que están conectadas las líneas 2, 3, 4 y 5 para suministrar a la vasija un monómero, un disolvente orgánico y los componentes catalíticos. La vasija 1 está provista de un agitador de tipo de hélice 6 que sirve para efectuar el mezclado completo de los materiales cargados en la vasija. La mezola homogénea así producida se retira de la vasija 1 a través de una tubería 7 y se carga en un reactor 8.

El reactor 8 comprende una envoltura 9 cuya base y pared lateral están envueltas por una camisa de enfriamiento 10. La relación de la longitud del reactor 8 al diámetro se hace lo mayor posible, desde el punto de vista mecánico, para aumentar la relación de superficie a volumen. El refrigerante se hace fluir continuamente a través de la camisa de refrigeración 10 a lo largo de una trayectoria en espiral definida por un tabique en espiral 11. Dentro del reactor 8, hay montado un tubo de tiro hueco 12 de sección transversal anular a través del cual circula también refrigerante alrededor de un cierto número de tabiques (no representados) situados dentro del tubo 12. El tubo de tiro 12 tiene un diámetro lo mayor que sea posible, de modo que el área superficial sea lo mayor posible. El refrigerante entra en la camisa 10 por un punto situado cerca del fondo y, después de pasar a través de la trayectoria espiral definida por el tabique 11, sale de la parte superior de la camisa 10 a una tubería que pasa en sentido descendente fuera del reactor 8 y entra nue

30

276774



750

vamente en el reactor por el fondo donde se conecta con el fondo del tubo de tiro 12. Después de circular dentro del tubo de tiro 12, se retira el refrigerante por el fondo del tubo de tiro y se bombea por medio de una bomba
5 circulante volviéndolo al fondo de la camisa 10. Se introduce refrigerante fresco, según se necesite, por la tubería sobre el lado de descarga de la bomba. Cualquier exceso de refrigerante que pueda haber rebosa a través de una tubería vertical conectada con la tubería de delante
10 de la bomba. Para mayor claridad, se han omitido las diversas conexiones del sistema de refrigeración de los dibujos.

La mezcla de reacción contenida en el reactor 8 se la hace mover en sentido descendente dentro del tubo de
15 tiro 12, por medio de una hélice, 13 soportada por un árbol 14 montado para girar en cojinetes 15 y 16. Los bordes de hélice 13 están cerca de la pared interna del tubo de tiro 12, pero no en contacto con la misma; la holgura es aproximadamente 0,15 cm. La mezcla de reacción
20 se hace circular continuamente en sentido descendente por el interior del tubo de tiro 12 y en sentido ascendente por el espacio anular que hay entre la pared externa del tubo de tiro 12 y la pared interna de la envoltura 9. Como, tanto el tubo de tiro 12 como la pared del lado interno de la envoltura 9, están refrigerados, esta circulación
25 de la mezcla de reacción sirve no solamente para mantener bien mezclado el contenido del reactor 8 sino también para promover la transferencia térmica entre la mezcla de reacción y las superficies refrigeradas del tubo de tiro
30 12 y la envoltura 9 y, por tanto, para promover la reti-



rada del calor originado por la polimerización que está verificando dentro del reactor.

Un aro 17 está fijado al árbol 14 para girar con el mismo y lleva dos brazos 18 que se extienden en ángulo recto con el árbol 14. En su extremo alejado del árbol 14, cada uno de los brazos 18 tiene asegurado un brazo 19, que se extiende en sentido descendente por el espacio anular que hay entre la pared externa del tubo de tiro 12 y la pared del lado interno de la envoltura 9.

Hojas de rascador 20 y 21 están aseguradas a los brazos 19 por medio de bisagras 22 soldadas a los brazos 19. En la presente realización, las hojas de rascador 20 y 21 están hechas de un material resinoso asequible en el comercio, de marca registrada "Textolite", pero pueden ser también de acero o de otro material adecuado en cuanto a resistencia. Por la figura 2, se verá que las hojas 20 y 21 están dispuesta de manera que son empujadas, en vez de ser arrastradas, por los brazos 19 cuando gira el árbol 14, estando indicada la dirección de rotación del árbol por las flechas 23.

Entre las ramas de la hélice 13 hay dispuestas hojas de rascador adicionales 24 y están soportadas por brazos 25 asegurados al árbol 14 de la misma manera que lo están las hojas 20 y 21 a los brazos 19. Como se ve en la figura 2, las hojas 24 son empujadas, en vez de ser arrastradas, por los brazos 25 cuando gira el árbol 14.

Durante la realización de la reacción de polimerización en el reactor 8, el árbol 14 está girando continuamente. La mezcla de reacción viscosa ejerce una presión considerable sobre las hojas 20, 21 y 24, de donde



resulta que estas hojas se aprietan firmemente contra las superficies a las que son adyacentes y ejercen una enérgica acción de rascado sobre ellas, efectuando así una perturbación continua de la mezcla de reacción que está inmediatamente adyacente a la pared del lado interno. Por tanto, las hojas del rascador 20 rascan la pared del lado interno de la envoltura 9, las hojas de rascador 21 rascan la pared externa del tubo de tiro 12, y las hojas de rascador 24 rascan la pared interna del tubo de tiro 12. En cada caso, las hojas de rascador están dispuestas de tal manera que hay una pequeña superposición (aproximadamente 2,54 cm.) entre las trayectorias de hojas de rascador adyacentes para asegurar que quede rascada la totalidad del área de la superficie en cuestión.

Como se han mencionado arriba, todas las hojas de rascador se aprietan firmemente contra las superficies refrigeradas con las que están en contacto y el resultado es que se previene la formación de capas estancadas de la mezcla de reacción sobre estas superficies, que son de gran uniformidad, de modo que se evite la formación de pequeñas bolsas de mezcla de reacción que no entren en contacto con las hojas de rascador. El paso de calor desde la mezcla de reacción al refrigerante que está sobre los lados opuestos de estas superficies se facilita, pues, como consecuencia de esto. Por tanto, la mezcla de reacción puede mantenerse a una temperatura controlada, relativamente baja, durante todo el tiempo que dure su permanencia en el reactor. La retirada continua de la mezcla de reacción del reactor se efectúa por medio de una tubería 27.



175-

A modo de ejemplo de las relaciones dimensionales entre los diversos componentes de un reactor, tal como el reactor 8, una realización de un tal reactor tenía las siguientes dimensiones:

5	<u>TUBO DE TIRO 12</u>	
	Diámetro interior	33,97 cm.
	Diámetro exterior	40,64 "
	Longitud	64,77 "
	Area interior	0,69 m ²
10	Area exterior	0,83 "

El interior del tubo de tiro está tabicado con 18 placas de desviación verticales separadas a la misma distancia.

15	<u>CAMISA 10</u>	
	Diámetro interior	58,45 cm.
	Altura rascada	61,59 "
	Area rascada	1,14 m ² .

20 Contiene un tabique de desviación espiral sobre un paso de 10,16 cm.

25	<u>HELICE 13</u>	
	Diámetro	33,65 cm.
	Altura	64,77 "
	Paso	21,59 "

30 El volumen del reactor era de 222 litros. La longi-

090901



tud de las hojas de rascador más largas era de 17,78 cm.

5 Con la ayuda del aparato de tipo representado en los dibujos, se ha encontrado posible realizar la polimerización de monómeros olefínicos a viscosidades mucho mayores (y por tanto con contenidos mayores de polímero) que lo que resultaba factible cuando se operaba con un reactor provisto sólo de superficies refrigeradas y medios para agitar el contenido del reactor, tal como la hélice 13 o un agitador de tipo de hélice.

10 Se ha empleado con resultado satisfactorio un aparato análogo al representado en los dibujos, en la producción de cis-1,4-polibutadieno, según se describirá ahora.

15 Se cargó un disolvente hidrocarbonado asequible en el comercio, de marca registrada Iosol-1520, en la vasija de mezclado 1, a través de la tubería 2. El Iosol-1520 es una mezcla de hidrocarburos de peso molecular bajo, que tiene aproximadamente la siguiente composición:

20	<u>Compuesto</u>	<u>Moles %</u>
	Hexano normal	28,4
	Metilciclohexano	20,0
	2-metilpentano	10,5
	3-metilpentano	8,5
25	Dimetilpentano	1,4
	Ciclohexano	16,8
	Heptano normal	2,3
	Benceno	3,8
	Otros	<u>8,3</u>
30	Total	100,0



El peso específico es 0,70 a 23,82°C, y los límites de ebullición están entre 65,52 y 93,32°C.

Se hizo pasar 1,3-butadieno a la vasija de mezclado 1 a través de la tubería 2, en una cantidad suficiente para dar una solución al 35% de butadieno en el Iosol-1520. El catalizador empleado para efectuar la reacción de polimerización estaba constituido por una mezcla de tetrayoduro de titanio, tri-etil aluminio y éter-di-isopropílico. El tri-etilaluminio se introdujo en la vasija 1 por la tubería 4 y el tetrayoduro de titanio y el éter di-isopropílico a través de la tubería 5.

Según esto, la mezcla retirada de la vasija 1 a través de la tubería 7 estaba constituida por una solución de 1,3-butadieno en Iosol-1520 que contenía un sistema catalítico formado por aluminio-trietilo, tetrayoduro de titanio y éter-di-isopropílico. El tiempo de resistencia de esta mezcla en la vasija 1 fué muy corto, con objeto de evitar que se produjera una cantidad excesiva de polimerización en la vasija 1.

El reactor 8 trabajó con el árbol 14 girando a una velocidad de 30 r.p.m. que daba un tiempo de volteo del contenido del reactor del orden de 8-10 segundos. Suministrando refrigerante a la canisa 10 y al tubo de tiro 12 a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del refrigerante descargado a 5,52 C., se encontró que una mezcla de reacción con una viscosidad de 130.000 cp, podía mantenerse a una temperatura de aproximadamente 252 C.

Las proporciones de los diversos componentes de la mezcla de reacción, calculados como partes por cien par-



tes de 1,3-butadieno, fueron como sigue:

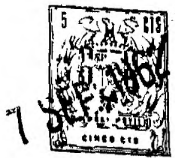
	Butadieno	100 (pureza 98,5%)
	Iosol	185
5	$Al(C_2H_5)_3$	0,0741
	Eter di-isopropílico	0,0655
	$TiCl_4$ (solución al 1% en Iosol)	0,0767

La viscosidad Mooney del polímero (ML/120) fué 49.
10 Con un tiempo de residencia en el reactor 8 de 2,1 horas, la concentración de sólidos en la mezcla de reacción sacada del reactor 8 fué de 22,5%.

Se produjo polímero a razón de 17,53 kg por hora con una conversión aproximada de 64% de la alimentación de butadieno. Esto correspondió a la producción de 191,6
15 kg de polímero por cada 0,453 kg. de aluminio-trietilo más tetrayoduro de titanio.

La realización de la polimerización que acaba de describirse con ayuda de un reactor provisto de superficies refrigeradas sin rascar sería extremadamente difícil, si no imposible. Tan pronto como la viscosidad de la mezcla de reacción sube por encima de, aproximadamente, 1000 cp., la transferencia térmica desde la mezcla de reacción a las superficies refrigerantes sin rascar empeora grandemente. Por tanto, es preciso trabajar con contenidos de sólidos tales que den viscosidades de 1000 cp o menores o bien emplear un refrigerante que tenga una temperatura baja, antieconómica, si se quiere evitar el recalentamiento y si se ha de mantener controlada la reacción de polimerización.
20
25
30

174



Esta superioridad del método del invento sobre los métodos que utilizan una zona de reacción que tiene superficies refrigeradas adyacentes a las cuales pueden formarse capas estancadas de la mezcla de reacción, se ilustra por los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, se produjo polibutadieno, polimerizando butadieno en solución en Iosol-1520, en presencia de un catalizador que contenía aluminio-trietilo y tetrayoduro de titanio. Las proporciones relativas de los ingredientes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

Ejemplo nº	Flujo de alimentación kg/min.	Aluminio trietilo	Flujo de TiI_4 kg/min. de sol. al 0.67%.
15	0,86	0,0226% en peso de alimentación	0,011
	0,86	0,0226% en peso de alimentación	0,008
	0,90	0,0435% en peso de alimentación	0,031
	0,95	0,0048 kg/min. de sol. al 2%	0,022
20	0,90	0,009 kg/min. de sol. al 2%	0,031
	0,90	0,011 kg/min. de sol. al 2%	0,024

La alimentación estaba constituida por una mezcla de 33,3% en peso de butadieno de 99% en Iosol-1520. Se cargó TiI_4 en forma de una solución al 0,67% en peso en Iosol-1520.

Para los ejemplos 1-3 inclusive, se mezcló una solución al 20% de aluminio-trietilo en Iosol-1520, con la alimentación, y la mezcla se pasó luego al reactor por

73774



medio de una bomba. En los ejemplos 4, 5 y 6, el aluminio trietilo se pasó en forma de una solución al 2% en Tosol, por medio de una bomba, a la tubería que conducía la alimentación al reactor.

5 Los ejemplos 1 a 4 se realizaron en un tipo de reactor bien conocido, denominado reactor Pfaudler, provisto con una camisa refrigerada y agitado por medio de un agitador de tipo turbina, pero que no tenía medios para rascar la superficie interna refrigerada del reactor. Los
 10 ejemplos 5 y 6 se realizaron en un reactor de superficie rascada análogo al reactor 8 representado en los dibujos adjuntos. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Ejemplo	Reactor	Sólidos (%)	ML-4'	Viscosidad CP	Temp. inter na (°C)	Temp. camisa (°C)	ΔT
1	Pfaudler	11,4	50	2.700	25	-7,2	32,2
2	Pfaudler	12,0	53	3.700	26,6	-11,1	37,7
3	Pfaudler	8,8	51	1.100	23,8	5,5	18,3
4	Pfaudler	10,7	50	2.100	24,4	0,55	23,85
5	superficie rascada.	17,8	47	16.000	24,4	10,5	13,9
6	superficie rascada.	10,8	52	2.100	24,4	18,3	6,1

15 La temperatura interna que se indica en la tabla anterior es la temperatura de la mezcla de reacción en el interior del reactor. La temperatura de camisa es la temperatura en el interior de la camisa refrigerante, dejándose entrar el refrigerante a -23,32 C. según se necesite para mantener la temperatura de camisa. ΔT es la diferencia entre la temperatura interna y la temperatura de camisa, y re-

276774



presenta la diferencia de temperatura que hay que mantener para conservar la mezcla de reacción a una temperatura deseada dentro de los límites de 23,8 a 26,62 C.

Se verá que necesita un valor mucho mayor de ΔT cuando se usa el reactor Pfaudler que cuando se está empleando el reactor de superficie rascada. En particular, una comparación de los ejemplos 4 y 6, en los que predominan contenidos de sólidos valores Mooney (ML-4'), viscosidades y temperaturas internas análogas, muestra que, usando el reactor Pfaudler, se necesitó un valor de ΔT que fué más del cuádruple del valor ΔT usando el reactor de superficie rascada. Las viscosidades de las mezclas de reacción de los ejemplos 1 a 4 son relativamente bajas, pero incluso así, los valores de ΔT requeridos son tan altos, que a la vista del bajo contenido de sólidos, el procedimiento de estos ejemplos resultaría antieconómico en escala comercial. El uso de un reactor Pfaudler para soluciones de mayor contenido de sólidos (y, por tanto, mayores viscosidades) no es evidentemente factible. Desde un punto de vista práctico, para poder utilizar un reactor Pfaudler sin emplear un valor de ΔT antieconómicamente alto, la viscosidad de la mezcla de reacción tendría que mantenerse por debajo de aproximadamente 1000 cp; a esta viscosidad, tan baja, la producción de polímero es demasiado pequeña para funcionamiento satisfactorio en escala industrial.

Se observará que pueden hacerse varios cambios en la técnica operatoria arriba descrita sin apartarse del alcance del invento. Por ejemplo, puede modificarse el reactor 8 de varias maneras. Las hojas de rascador 24 po-



drían ensancharse algo y prescindir de la hélice 13. O también, podría prescindirse de las hojas de rascador 24 y de los brazos 25, como, en realidad, se hizo en el reactor empleado en los experimentos para los que se han dado los datos numéricos arriba. Cuando hay provistas hojas de rascador 24, pueden montarse ventajosamente entre los pasos de la hélice 13, en vez de sobre los brazos 25, ya que la eliminación de los brazos 25 disminuye las exigencias de fuerza. Igualmente, es ventajoso usar una hélice de tipo de cinta, es decir, que no tenga árbol central, 14, ya que esto permite un cierto grado de retromezclado dentro del tubo de tiro 12, y en este caso, no podrían emplearse los brazos 25.

Además, sería posible emplear más de un tubo de tiro 12, con rascadores adicionales cuando fuera necesario. Sin embargo, en general, basta con un tubo de tiro 12 para permitir que se realice el necesario intercambio térmico. Otra posibilidad es prescindir del tubo de tiro 12, en cuyo caso las hojas de rascador 20 estarían montadas entre los pasos de una hélice, preferiblemente una hélice de tipo de cinta, cuya periferia se mueve cerca de la pared del lado interno refrigerado de la envoltura 9. Las hojas de rascador 21 y 24, como es natural, serían entonces innecesarias. Si se desea, pueden proporcionarse medios de agitación en posición central en el reactor. A causa de la omisión del tubo de tiro 12, un reactor modificado de este tipo sería menos eficiente para conseguir el intercambio térmico, pero podría tener aplicación en algunos casos.

Si se desea, puede prescindirse de la vasija de mez-



clado 1, por completo, cargándose entonces los ingredien-
tes de la mezcla de reacción individualmente en la tube-
ría 7 o incluso directamente en el reactor 8.

Como se ha descrito arriba, las hojas de rascador
5 20, 21 y 24 están montadas de manera que se empujen en
vez de ser atrastradas por los brazos a que están conec-
tadas. Sería factible utilizar hojas de rascador de arras-
tre, pero, en este caso, habría que proporcionar algún
medio, por ejemplo un mecanismo de resorte, para apretar
10 las hojas contra las paredes rascadas por ellas.

La situación de los puntos de introducción de la
alimentación en el reactor 8 y el punto en que se retira
la mezcla de reacción del reactor no parecen ser impor-
tantes. Los dibujos muestran la introducción de la ali-
15 mentación por el fondo y la retirada de la mezcla de reac-
ción por la parte superior. Estas posiciones pueden inver-
tirse, si se desea, o bien, pueden elegirse otras posicio-
nes.

En los casos en que se tropiece con una dificultad
20 particularmente considerable para mantener la mezcla de
reacción a la temperatura operatoria deseada, se puede
conseguir alguna ventaja preenfriando la mezcla de reac-
ción antes de introducirla en el reactor 8 o preenfriar
los diversos ingredientes antes de que se mezclen en la
25 vasija 1. En general, sin embargo, este recurso es inne-
cesario.

El invento se ha descrito con referencia particular
a la producción de polibutadieno, pero es igualmente apli-
cable a la producción de cualquier otro polímero por un
30 procedimiento de polimerización en solución que dé como



75

5

10

resultado una solución viscosa del polímero. El límite superior de viscosidad a que puede ponerse en práctica el método del invento en condiciones económicas está dictado, no por el grado en que es factible una transferencia térmica, eficiente desde la mezcla de reacción, sino más bien por limitaciones prácticas, tal como la fuerza necesaria para la agitación y para efectuar el movimiento de los elementos de rascaño. Los experimentos han indicado que el método del invento puede ponerse en práctica de modo económico con mezclas de reacción de viscosidades que lleguen hasta 500000 cp.

15

La extracción del polímero sólido de las soluciones polímeras obtenidas por el método del invento puede efectuarse por cualquier procedimiento conveniente. Por ejemplo, puede emplearse el método descrito en la patente americana número 2.953.555, expedida el 20 de septiembre de 1960, concedida a Floyd F. Miller. El método de extracción del polímero de la mezcla de reacción no forma parte del presente invento.

20

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Canadá, con fecha 8 de Mayo de 1961, bajo el núm. 822.941, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

NOO T A

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 siguientes:

30



19. - Un procedimiento para la polimerización de un monómero olefínico en el que dicha polimerización se efectúa catalíticamente, dentro de una zona de reacción envuelta parcialmente, por lo menos, por una superficie enfriada, para proporcionar una mezcla de reacción que tenga el polímero disuelto en ella, caracterizado porque comprende la mejora de efectuar la perturbación de la mezcla de reacción inmediatamente adyacente a una proporción principal de dicha superficie enfriada, reduciendo así al mínimo la formación de una capa estancada sobre dicha proporción principal de dicha superficie enfriada.

20. - Un procedimiento para la polimerización de un monómero olefínico que comprende formar una mezcla de reacción de dicho monómero, un disolvente orgánico inerte y un sistema catalizador seleccionado de la clase de sistemas catalizadores que comprenden metales alcalinos, organo-compuestos de metales alcalinos, y mezclas de agentes reductores organometálicos y compuestos reducibles de metales pesados, efectuando la circulación de dicha mezcla de reacción dentro de una zona de reacción envuelta, por lo menos, parcialmente por una superficie enfriada, efectuar la perturbación de dicha mezcla de reacción inmediatamente adyacente a, por lo menos, una parte de dicha superficie enfriada para reducir así al mínimo la formación de una capa estancada sobre dicha porción de dicha superficie enfriada, y para facilitar el intercambio de calor entre dicha mezcla de reacción y dicha superficie enfriada, y extraer continuamente de dicha zona de reacción una mezcla de producto que contiene polímero.

30. - El procedimiento de acuerdo con los puntos



1 o 2, en el cual dicha perturbación de dicha mezcla de reacción inmediatamente adyacente a una proporción principal de dicha superficie enfriada, efectúa un movimiento positivo de dicha mezcla de reacción desplazándola de la región inmediatamente adyacente a dicha superficie en friada.

49. - El procedimiento de acuerdo con los puntos 1, 2 o 3, en el que dicha perturbación se efectúa de manera intermitente.

50 59. - El procedimiento de acuerdo con los puntos 1, 2 o 3, o 4, en el que dicho monómero olefínico está seleccionado del grupo que comprende 1,3-dienos y mezclas de etileno y propileno.

15 68. - El procedimiento de acuerdo con los puntos 2, 3 o 4, en el que dicho monómero es 1,3-butadieno, dicho catalizador es un catalizador que contiene yodo y que comprende un agente reductor organometálico y un compuesto reducible de titanio y dicho polímero es cis-1,4-polibutadieno.

20 72. - El procedimiento de acuerdo con el punto 6, en el cual dicho compuesto reducible de titanio, es tetraioduro de titanio.

25 82. - El procedimiento de acuerdo con los puntos 6 o 7, en el que dicho agente reductor organo-metálico es un trialcoholo de aluminio en el cual el radical alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

30 92. - El procedimiento con cualquiera de los puntos precedentes, en el cual la perturbación de la mezcla de reacción inmediatamente adyacente a dicha proporción principal de dicha superficie enfriada, se efectúa por



rascado de dicha proporción principal de dicha superficie enfriada.

102. - El procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el que dicha mezcla de reacción circula continuamente a través de una zona de mezclado confinada, situada dentro de dicha zona de reacción, y, a continuación, a través de una porción anular de la zona de reacción encerrada por ambos lados por superficies enfriadas raspadas.

10 112. - El procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el que dicha mezcla de reacción es obligada a moverse en dirección descendente a través de dicha zona de mezclado, y, en dirección ascendente, a través de dicha porción anular.

15 122. - El procedimiento de acuerdo con los puntos 10 u 11, en el que dicha zona de mezclado está envuelta por una superficie enfriada.

20 132. - El procedimiento de acuerdo con el punto 12, en el que la superficie enfriada que envuelve dicha zona de mezclado, es raspada.

25 142. - El procedimiento de acuerdo con los puntos 9 a 13, en el que dicha proporción principal de dicha superficie enfriada, es raspada por medio de elementos de raspado que se mueven a través de dicha superficie enfriada, y que son mantenidos contra dicha superficie enfriada por la resistencia que presenta la mezcla de reacción al movimiento de los elementos raspadores.

30 152. - El procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el que dicha superficie enfriada es lisa en un alto grado.

276774



162. - El procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el que la viscosidad de dicha mezcla de reacción es superior a los 1000 cp.

5 172. - Un procedimiento para la polimerización de un monómero olefínico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

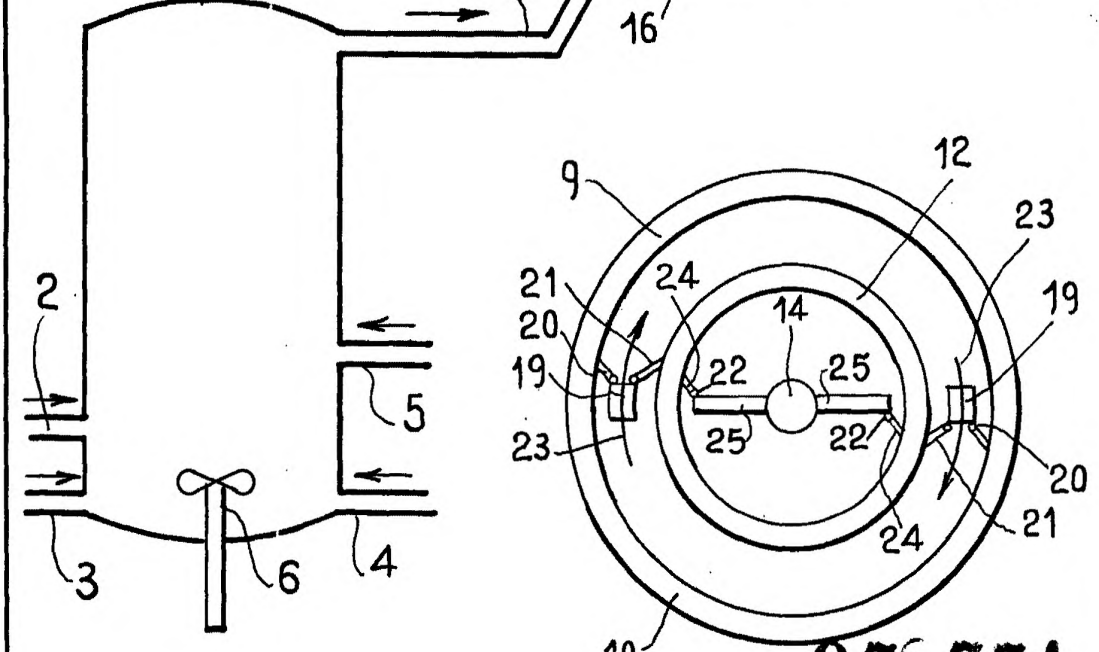
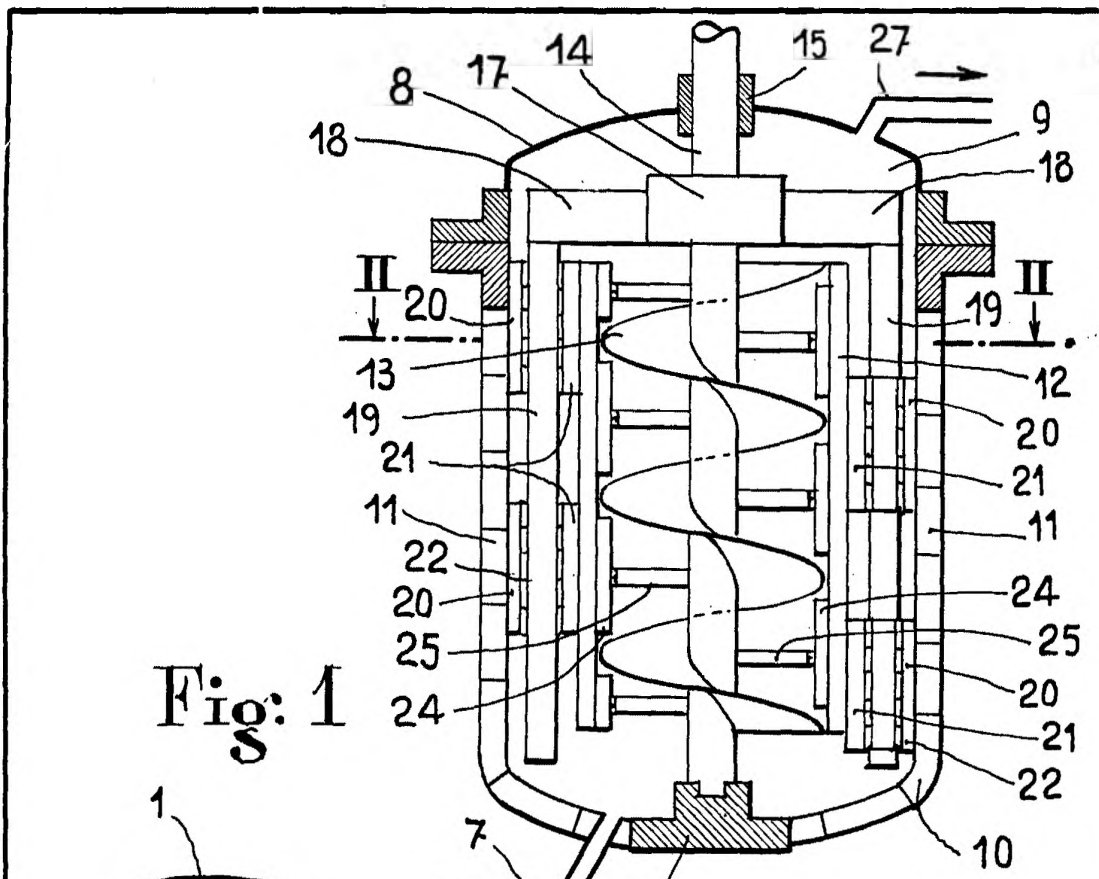
Madrid,

7 SEP. 1962
P.A.
Alberio de Elizaburu
Por Poder

270774



Fig: 1



270774

Fig: 2

Handwritten signature or initials.