

P.- 22.878

A 63.636
Case 10876 - MB (AMS)

277774



1962

17/6/1962

277774

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 29 de mayo de 1962, con el nº 277.774

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

«UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UN DIENO CONJUGADO»

Este invento se refiere a un procedimiento para producir polimeros solidos de dienos conjugados. En un aspecto, se refiere a un procedimiento en el que se polimeriza un dieno conjugado con ciertos catalizadores especificos en presencia de un diluyente, y se recupera un polimero cauchoide como productos del procedimiento.

5

En los ultimos años, se han realizado muchos trabajos de investigación con intención de producir polimeros cauchos mejorados. Recientemente se han conseguido grandes progresos en este sector, como resultado del descubrimiento de

10

277774



17

nuevos sistemas cataliticos. Estos sistemas cataliticos se
suelen denominar "estereo-especificos", ya que son capaces
de polimerizar monomeros, particularmente dienos conjugados,
dando una configuraci3n geometrica determinada. Por ejemplo,
5 empleando algunos de estos sistemas cataliticos, es posible
actualmente preparar, a voluntad, un polimero de butadieno que
tenga un contenido muy elevado cis 1,4-trans 1,4- o 1,2(vi-
nilico). Los procedimientos de polimerizacion que utilizan
estos nuevos sistemas cataliticos se efectuan en general, en
10 presencia de un diluyente hidrocarbonado que sirve como medio
de reacci3n. El procedimiento corriente para la realizaci3n
de un sistema continuo consiste en cargar los componentes ca-
taliticos, el diluyente y el monomero en un reactor como corrien-
tes separadas. Se ha descrito tambi3n que los componentes ca-
15 taliticos pueden ponerse contacto en una vasija de preparaci3n
de catalizador antes de su adici3n al reactor de polimerizaci3n
Se ha encontrado que los procedimientos efectuados de acuerdo
con este modo operatorio adolecen de varios inconvenientes.
Por ejemplo, hay tendencia a la formaci3n de gel durante las
20 polimerizaciones, que es un inconveniente tanto desde el pun-
to de vista de la operabilidad del procedimiento como del
control del producto. La presencia de gel en el sistema reac-
tor tiene a obstruir las tuberias, las valvulas accesorios
de tuberias, y otras partes del equipo, exigiendo, por tanto,
25 frecuentes interrupci3nes para eliminar el gel. Ademias, el
gel tiene tendencia a formarse sobre superficies de transfe-
rencia termica, lo cual hace difiicil controlar la temperatu-
ra de polimerizaci3n e indirectamente, el peso molecular del
producto. Por otra parte, la presencia de gel en la corrien-
30 te del producto exige tener prevista la eliminaci3n de este

277774



material. Cuando se emplean los procedimientos corrientes para realizar las polimerizaciones se ha encontrado que el catalizador tiene una actividad relativamente baja. Así, pues, frecuentemente se obtienen conversiones mas bajas del dieno conjugado cuya circunstancia hace que estos procedimientos sean poco atractivos desde el punto de vista comercial. Para obtener un producto satisfactorio, se ha encontrado que el peso molecular (viscosidad inherente) del polimero tiene que estar comprendido dentro de limites relativamente estrechos. Por ejemplo, en el caso del polibutadieno, es conveniente que el polimero tenga una viscosidad inherente dentro de los limites de 2,25 y 2,75, preferiblemente entre 2,55 y 265, con el fin de dar un producto que sea particularmente adecuado para uso en la fabricación de articulos tales como neumaticos de automovil. Cuando se emplean procedimientos corrientes para la polimerización de butadieno, se ha encontrado que es dificil controlar la viscosidad inherente del producto y, frecuentemente, resulta demasiado elevada o demasiado baja para dar un producto satisfactorio. De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento que aminora los diversos inconvenientes de los procedimientos hasta ahora empleados.

De acuerdo con el presente invento se proporciona, en un procedimiento en el que se polimeriza un dieno conjugado que contiene de 4 a 10 átomos de carbono inclusive, en una zona de polimerización en presencia de un diluyente hidrocarbonado con un catalizador que comprende (a) un miembro seleccionado del grupo constituido por organometales e hidruros complejos y (b) un haluro metalico, el mejoramiento que comprende mezclar dichos componentes cataliticos en presencia de dicho diluyente hidrocarbonado y dicho dieno conjugado en

277774



una zona de mezclado, siendo el tiempo de residencia en dicha zona de mezclado menor de un minuto, aproximadamente, e introduciendo después la mezcla resultante en dicha zona de polimerización.

5 Gracias al presente invento se puede proporcionar un procedimiento para la polimerización de 1,3-butadieno de manera que resulta un polibutadieno que contiene un elevado porcentaje, p. ej.: del orden de 85 a 98 por ciento y más, de adición cis 1,4.

10 El presente invento se refiere a un procedimiento en el que se polimerizan dienos conjugados en presencia de un diluyente con ciertos sistemas catalíticos específicos. Se obtienen resultados mejorados e insospechados cuando el sistema catalítico se preforma bajo ciertas condiciones específicas

15 en presencia del dieno conjugado. Hablando en términos generales, en un procedimiento en el que se polimeriza un dieno conjugado en una zona de polimerización, con un catalizador que comprende un organometal o un hidruro metálico complejo y un haluro metálico en presencia de un diluyente hidrocarbonado, el

20 invento se basa en el mejoramiento que comprende mezclar los componentes catalíticos en presencia del diluyente hidrocarbonado y el dieno conjugado en una zona de mezclado de preformado siendo el tiempo de residencia en la zona de mezclado menor de un minuto, aproximadamente, e introduciendo después

25 la mezcla resultante en la zona de polimerización. En una realización preferida del invento, el organometal o el hidruro de metal complejo, el dieno conjugado y el diluyente se cargan en la zona de mezclado a través de una tubería mientras que el componente halogenado del catalizador se

30 introduce por otra tubería. Introduciendo el diluyente y el

277774



dieno conjugado de este modo, se eliminan todas las impurezas inactivantes del catalizador que pueda haber presentes en estos materiales por medio del organometal o el hidruro metálico complejo. El mezclado en la zona de mezclado de preformado se efectua preferiblemente agitando energicamente los materiales contenidos en dicha zona. Al efectuar las polimerizaciones de acuerdo con el procedimiento presente, se ha encontrado que la actividad del catalizador aumenta considerablemente y se alcanzan consersiones elevadas. Además, se reduce a un minimo la formación de gel y el producto posee una viscosidad inherente conveniente.

El presente invento es aplicable en general a la polimerización de dienos conjugados que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, inclusive. Entre los ejemplos de dienos conjugados que pueden usarse figuran: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-fenilbutadieno y análogos.

Este invento es aplicable a la polimerizacion de los dienos conjugados arriba definidos solos o en mezcla mutua y/o con uno o más de otros compuestos que contienen un grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ que son copolimerizables con ellos. Entre estos últimos compuestos están incluidos 1-olefinas alifaticas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molecula, e inclusive, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Pueden usarse olefinas de cadena ramificada, tal como isobutileno, así como etilenos 1,1-dialcohol-sustituídos y etilenos 1,2-dialcohol sustituidos por ejemplo, buteno-2, penteno-2, hexeno-2, hepteno-2, 2-metilbuteno-1, 2-metilhexeno-1, 2-metilhepteno-1, y análogos. Entre otras olefinas que pue-

277774



den usarse figuran diolefinas y poliolefinas tales como 1,5-
hexadieno, 1,4-pentadieno, y 1,4,7-octatrieno, y olefinas ci-
clicas, tal como ciclohexeno. Otros ejemplos de compuestos
que contienen un grupo $\text{CH}_2 = \text{C}$ activo que son copolimeriza-
bles con uno o mas de los dienos conjugados son: estireno,
5 acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, metacri-
lato de metilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro
de vinilideno, 2-metil-5-vinilpiridina, 2-vinil-piridina, 3-
vinilpiridina, 3-viniltolueno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaf-
taleno, 2-viniltolueno y analogos.
10

El catalizador empleado en el procedimiento de este
invento puede facilitarse en términos generales como un ca-
talizador que comprende (a) un miembro seleccionado del gru-
po constituido por organo-metales e hidruros metalicos com-
plejos y (b) un haluro metalico. Los compuestos organometala-
15 licos incluyen compuestos alcohilo, cicloalcohilo, arilo,
alcarilo, aralcohilo, alcohilcicloalcohilo y cicloalcoholal-
coholo de metales di-, tri-, o tetravalentes, particularmente
metales de los grupos I, II, III o IV-B, tal como sodio, po-
20 tasio, litio, rubidio, cesio, magnesio, cadmio, mercurio,
cinc, bario, plomo, estaño, aluminio, boro, galio, indio y
berilio. Los grupos organicos pueden ser grandes, siendo apli-
cables compuestos que tengan 15 o mas atomos de carbono en ca-
da grupo y 40 o mas atomos de carbono en la molecula. Estos
25 organometales pueden representarse convenientemente por la
formula general R_nM , donde R es uno de los radicales organi-
cos arriba mencionados, M es un metal del grupo I, II, III
o IV-B (Sistema periodico de Mendeleeyef) y n es igual a la
valencia del metal M. Como ejemplos de tales compuestos or-
30 ganometálicos figuran: trimetilaluminio, triisobutilaluminio,



277774

tri-n-butylaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilalumi-
 nio, tri-n-dodecilaluminio, trifenilaluminio, trifenilgalio,
 difenilberilio, dicitclohexilberilio, dietilcinc, tetraetil-
 plomo, tetrafenilplomo, tetraetilestaño, trialfa-naftilalu-
 5 minio, difenil-alfa-naftilaluminio, di-(2-feniletil)cinc,
 di(6-fenilhexil)magnesio, tri(2,4-dimetilfenil)aluminio, me-
 tildicitclohexilaluminio, tri(2-ciclohexiletil) aluminio, di-
 (3-ciclopentil butil) berilio y análogos.

Los hidruros de metal complejos que pueden emplearse co-
 10 mo componentes cataliticos pueden representarse por la formu-
 la general $M'M''H_4$ donde M' es un metal alcalino y M'' es alu-
 minio o boro. Son ejemplos especificos de hidruros convenientes:
 hidruro de aluminio y litio, hidruro de aluminio y sódio, hi-
 druro de aluminio y potasio, borohidruro de litio, borohidru-
 15 ro de sodio y análogos.

El componente haluro metalico del sistema catalitico
 puede ser un haluro de ciertos metales de los Grupos IV, V,
 VI y VIII del sistema periodico. Más especificamente, pueden
 emplearse ventajosamente haluros de titanio, circonio, vana-
 20 dio, niobio, molibdeno y cobalto. Entre los ejemplos especifi-
 cos de haluros de metales convenientes figuran tetracloruro
 de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio,
 tetracloruro de circonio, tetracloruro de vanadio, triyoduro
 de niobio, pentacloruro de molibdeno y cloruro de cobaltoso.

En una realización preferida del invento, se polimeri-
 25 za 1,3-butadieno en presencia de un catalizador que dirige la
 polimerización de tal manera que se obtiene un producto cis-
 polibutadieno. El catalizador empleado en la preparación del
 producto de cis-polibutadieno se selecciona del grupo consti-
 30 tuido por (1) un catalizador que comprende un compuesto orga-



277774

5 no metálico que tiene la fórmula $R_n M'''$, donde R es un radical orgánico según se ha definido arriba, M''' es aluminio, mercurio, cinc, berilio, cadmio o magnesio, y n es igual a la valencia del metal M''' , y tetrayoduro de titanio, (2) un catalizador que comprende un compuesto organometálico que tiene la fórmula $R_y M^{iv}$, donde R es un radical orgánico según se ha definido arriba, M^{iv} es aluminio, magnesio, o plomo e y es igual a la valencia del metal M^{iv} , tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio (3), un catalizador que comprende

10 un compuesto organometálico que tiene la fórmula $R_2 Al$, donde R es un radical orgánico que tiene la significación dada arriba, un compuesto que tiene la fórmula $R_i X_m$, donde X es cloro o bromo y m es un entero de 2 a 4, inclusive, y yodo elemental, (4) un catalizador que comprende un compuesto organometálico que tiene la fórmula $R_x M^v$ donde R es un radical orgánico según se ha definido arriba, M^v es aluminio, galio, indio o talio, y x es igual a la valencia del metal M^v , un haluro de titanio que tiene la fórmula TiX_4 , donde X es cloro o bromo, y un haluro inorgánico que tiene la fórmula $M^{vi} I_a$, donde M^{vi}

15 es berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto y a es un entero de 2 a 5 inclusive y (5) un catalizador que comprende un compuesto organometálico que tiene la fórmula $R_x M^v$, donde R, M^v y x tienen la significación dada arriba, tetrayoduro de titanio, y un haluro inorgánico que tiene

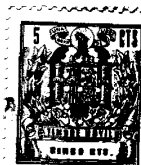
20 la fórmula $M^{vii} X_b$, donde M^{vii} es aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico, y bismuto, X es cloro o bromo, y b es un entero de 2 a 5, inclusive, El radical R de la fórmula arriba mencionada contiene pre-

25 feriblemente hasta 20 átomos de carbono inclusive.

30

277774

17



Ejemplos de sistemas cataliticos especificos que pueden usarse en la práctica del presente invento incluyen los siguientes: aluminio trialcóhilos, tal como trietil aluminio o triisobutilaluminio y tetracloruro de titanio; pentacloruro de molibdeno y un compuesto organometalico tal como dietilcinc o dibutilmercurio; un hidruro metalico complejo, tal como hidruro de aluminio y litio, y un haluro de metal del Grupo IV, tal como tetrayoduro de titanio o tetracloruro de titanio o tetracloruro; un hidruro metalico completo, tal como hidruro de aluminio y litio y triyoduro de niobio; y un hidruro metalico complejo, tal como hidruro de aluminio y litio, y un haluro cobaltoso, tal como yoduro cobaltoso. Los siguientes son ejemplos de sistemas cataliticos preferidos, ya que son eficaces para polimerizar 1,3-butadieno a un cis 1,4-polibutadieno: triisobutilaluminio y tetrayoduro de titanio; trietilaluminio y tetrayoduro de titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trietilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; dietilcinc y tetrayoduro de titanio; dibutilmercurio y tetrayoduro de titanio; triisobutilaluminio tetracloruro de titanio y yoduro; n-amilsodio y tetrayoduro de titanio; fenil-sodio y tetrayoduro de titanio; n-butilpotasio y tetrayoduro de titanio; fenil-potasio y tetrayoduro de titanio; n-amilsodio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trifenilaluminio y tetrayoduro de titanio; trifenilaluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloruro de titanio; trifenilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo; tri-alfa-naftilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo; tribencilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo; difenilcinc y tetrayoduro de titanio; di-2-tolilmercurio

17



277774

y tetrayoduro de titanio; triciclohexilaluminio, tetraclo-
 ruro de titanio y tetrayoduro de titanio; etilciclopentil-
 cino y tetrayoduro de titanio; tri(3-isobutilciclohexil)alu-
 minio y tetrayoduro de titanio; tetraetilplomo, tetracloruro
 5 de titanio y tetrayoduro de titanio; dimetilfenilplomo, te-
 tracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, difenilmag-
 nesio y tetrayoduro de titanio; di-n-propilmagnesio, tetra-
 cloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, dimetilmagnesio,
 y tetracloruro de titanio y yodo; difenilmagnesio, tetrabro-
 10 muro de titanio y yodo, metiletilamonio y tetrayoduro de ti-
 tanio, dibutilberilio y tetrayoduro de titanio, dietilcadmio
 y tetrayoduro de titanio, diisopropilcadmio y tetrayoduro de
 titanio, triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y tri-
 yoduro de antimonio, triisobutilaluminio, tetracloruro de
 15 titanio y triyoduro de aluminio, triisobutilaluminio, tetra-
 bromuro de titanio y triyoduro de aluminio, trietilaluminio
 tetracloruro de titanio, y triyoduro de fósforo, tri-n-bu-
 tilaluminio, tetracloruro de titanio, y triyoduro de antimo-
 nio; triciclopentilaluminio, tetracloruro de titanio y tetra-
 20 yoduro de silicio, trifenilaluminio, tetracloruro de titanio
 y tetrayoduro de silicio, trifenilaluminio, tetracloruro de
 titanio y triyoduro de galio, triisobutilaluminio, tetrayo-
 duro de titanio y tetracloruro de estaño, triisobutilaluminio,
 tetrayoduro de titanio y tricloruro de antimonio, triisobutil-
 25 aluminio, tetrayoduro de titanio y tricloruro de aluminio,
 triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio y tetrabromuro
 de estaño, trietilgalio, tetrayoduro de titanio y tribromuro
 de aluminio, trietilaluminio, tetrayoduro de titanio y tri-
 cloruro de arsénico, y tribencilaluminio, tetrayoduro de ti-
 30 tanio y tetracloruro de germanio.

277774



El procedimiento de polimerización de este invento se efectua en presencia de un diluyente hidrocarbonado que no es nocivo para el sistema catalitico. Entre los ejemplos de diluyentes adecuados figuran hidrocarburos aromáticos, parafinicos y cicloparafinicos, sobreentendiéndose que pueden usarse mezclas de estos materiales. Entre los ejemplos especificos de diluyentes hidrocarbonados convenientes figuran: benceno, tolueno, xileno, n-butano, isobutano, n-pentano, isooctano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, y analogos. Frecuentemente se prefiere emplear hidrocarburos aromaticos como diluyente.

La cantidad de catalizador que se usa en el procedimiento de este invento puede variar dentro de limites amplios. Cuando se utiliza un catalizador que comprende un compuesto organometalico y un componente halogenado, es decir, un haluro metalico con sin un segundo haluro metalico o un halogeno elemental, la cantidad del organometal empleada en la composición catalizada está comprendida usualmente entre 1,0 y 20 moles por mol del componente halogenado. Sin embargo, una relación molar preferida es la de 2,5:1 a 12:1 del compuesto organometalico a componente halogenado. Cuando se utiliza un catalizador que comprende un compuesto organometalico y mas de un haluro metalico, p.ej. tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, o tetracloruro de titanio y tetrabromuro de titanio y yoduro de aluminio, la relación molar del tetracloruro de tetrabromuro al tetrayoduro está comprendida usualmente entre los limites de 0,05:1 a 5:1. Con un sistema catalitico que comprende un compuesto organometalico, un cloruro de titanio o un bromuro de titanio y yodo elemental, la relacion molar de haluro de titanio a yodo está comprendida



277774

generalmente entre los límites de 10:1 a 0,25:1, preferiblemente entre 3:1 a 0,25:1. La concentración de la composición catalítica total, es decir, organometal y componente halogenado, está en general, entre los límites de 0,01 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,01 y 5% en peso, basado en la cantidad total de monomero cargado en el sistema reactor. Cuando se emplea en la polimerización un catalizador que comprende un hidruro metálico complejo y un haluro metálico, la cantidad de hidruro metálico complejo usada en la composición catalítica está en general entre los límites de 0,5 y 6 moles por mol de haluro metálico. Sin embargo, la relación preferida es desde 1,3 a 3,0 moles del hidruro metálico complejo por mol de haluro metálico. La cantidad de este último catalizador empleada en la polimerización está comprendida, en general entre los límites de 0,10% en peso y 10% en peso o más, preferiblemente entre 0,25% en peso y 7% en peso, basado en la cantidad total de monomero cargado en el sistema reactor. Se sobreentenderá que pueden emplearse cantidades adicionales del compuesto organometálico o del hidruro metálico complejo con el fin de eliminar impurezas del monomero y del diluyente.

Para una mejor comprensión del invento, se hará referencia a continuación a los dibujos que se adjuntan, en los cuales:

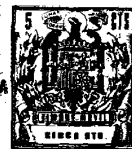
La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra el procedimiento de este invento y,

La figura 2 es una representación esquemática de un mezclador de preformado que es particularmente adecuado para uso en la práctica del invento.

Aunque el procedimiento se describirá con relación a la

277774

17



polimerización de 1,3-butadieno con un sistema catalítico específico en presencia de un diluyente particular, es evidente, como es natural, según se desprende de la descripción anterior, que no se trata de limitad por ello el invento.

5 Como se ve en la figura 1 del dibujo, se introducen separadamente en la tubería 11, a través de las tuberías 12, 13 y 14, respectivamente, el diluyente tolueno, butadieno, y triisobutilaluminio (TIBA). Estos materiales, que por lo mehos se mezclan parcialmente en la tubería 11, se hacen pasar a través del cambiador térmico indirecto 16. En este cambiador
10 térmico, la mezcla de diluyente, monomero y organometal se preenfria antes de la introducción en el mezclador de preformado 17. Como el mezclador de preformado trabaja generalmente a una temperatura comprendida entre los límites de
15 -17,7°C. y 37,7°C., preferiblemente entre -9,4°C y 1,6°C. la mezcla se enfria en el cambiador termico a una temperatura que dara como resultado el que la temperatura en el mezclador de preformado esté comprendida dentro de los límites de temperatura deseados. El sistema catalítico empleado en
20 esta realización específica del invento está constituido, por triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo. El tetracloruro de titanio y el yodo libre se cargan separadamente en el sistema a través de las tuberías 18 y 19, y estas corrientes se reúnen posteriormente en la tubería 21 para
25 introducción en el mezclador 17. Usualmente, se prefiere cargar el diluyente, el monómero y el compuesto organometálico, de la manera descrita, ya que la presencia del organometal en la mezcla resultante tiende a eliminar todas las impurezas inactivadoras del catalizador que pueda haber presentes en las corrientes de diluyente y monomero antes de la ope-
30 tes en las corrientes de diluyente y monomero antes de la ope-

277774

17



ración de formación del catalizador. Además generalmente se
prefiere introducir el haluro y el halogeno como una corriente
separada, puesto que se ha encontrado que, algunas veces, re-
sulta un gel si se deja que un haluro entre en contacto con
5 el monomero y el diluyente en ausencia de organometal. Sin
embargo, se sobreentenderá que no se trata de limitar el in-
vento al procedimiento particular de carga empleado, puesto
que pueden emplearse con buenos resultados otros metodos para
añadir los diversos materiales al mezclador de preformado.
10 Por ejemplo, se incluye dentro del alcance del invento el
sargar cada uno de los materiales en el mezclador de prefor-
mado como una corriente separada.

El mezclador de preformado 17 está provisto de un im-
pulsor, 22, que se hace girar por un motor (no representado).
15 Gracias al funcionamiento del impulsor, los materiales intro-
ducidos en el mezclador se agitan energicamente hasta una
proporción que excede la que normalmente se consigue en un
reactor de polimerización para lograr un buen mezclado. El
mezclador funciona lleno de liquido, y la mezcla se deja per-
20 manecer en el mezclador unicamente durante tiempo de perma-
nencia muy breves. El tiempo de permanencia de la mezcla en el
mezclador de preformado no es mayor de 1 minuto, preferible-
mente entre 15 y 45 segundos. Como se ha explicado anterior-
mente, la practica del presente invento permite inhibir la
25 formación de gel y obtener un producto polimero, a conversio-
nes elevadas, que tiene una viscosidad inherente conveniente.
Para conseguir estos resultados convenientes, es necesario que
la operación de mezclado inicial de los componentes catalíti-
cos se realice en presencia del monomero, y que se consiga el
30 mezclado intimo en un periodo de tiempo muy breve. Cuando no



277774

se siguen estas condiciones operatorias especificas, la actividad del catalizador disminuye notablemente, hay tendencia a la formación de gel, y la viscosidad inherente del producto es baja y no puede controlarse satisfactoriamente.

5 Debido al corto tiempo de permanencia en el mezclador de preformado, se forma muy poco polimero en el mezclador de preformado. Por ejemplo, la cantidad de polímero formada en el mezclador 17 suele ser menor de 0,1% en peso de la mezcla total. No se conoce de un modo completo la razón de por qué se

10 obtienen estos resultados inesperados y mejorados. Sin embargo, se sabe que la presencia de caucho en la mezcla de reacción aumenta la viscosidad de dicha mezcla, disminuyendo la concentración de monómero, rebajando así la eficiencia de contacto y saturación. Formando el catalizador en un mezclador en el que

15 la polimerización se reduce a un mínimo, es posible obtener un contacto excelente entre los ingredientes catalíticos y el monomero. Se ha encontrado también que, cuando se introducen separadamente ingredientes catalíticos en un reactor que contiene una cantidad relativamente grande de caucho en solución, parece

20 que hay tendencia a la formación de gel y a su depositación sobre las superficies y en los estrechamientos. Se cree que esta tendencia se inhibe por la preparación del catalizador inicialmente en presencia del monomero en condiciones tales que solamente se forma una cantidad de producto muy pequeño.

25 La mezcla formada en el mezclador 17 se retira por la tubería 23 y luego se introduce en el reactor 24. El reactor 24 está provisto de un impulsor 26, que se hace girar por un motor (no representado), y un medio de intercambio térmico indirecto 27. El impulsor permite mantener buena uniformidad de temperatura

30 tura entre los materiales presentes en el reactor. Por medio del

277774

17



cambiador térmico, se mantiene en el reactor una temperatura de polimerización conveniente. La polimerización puede efectuarse a una temperatura que varia dentro de limites relativamente amplios aunque, en general, es preferible que la temperatura no
5 pase de 149°C. Usualmente se prefiere operar a una temperatura entre los limites de -34°C y 71,1°C. y, lo mejor de todo, a una temperatura entre -6,6°C y 10°C. Como se ha indicado anteriormente, la temperatura de mezclador de preformado está comprendida entre -17,7°C y 37,7°C. La temperatura especifica empleada
10 en el mezclador es preferiblemente menor que la que se mantiene en los reactores de polimerización.

Al poner en práctica el procedimiento de este invento en escala comercial se emplea generalmente una pluralidad de reactores. Por ejemplo, puede ser conveniente utilizar 8 reactores
15 o más, separados. La utilización de una pluralidad de reactores en una operación de esta índole es conveniente, puesto que así es posible un mejor control del procedimiento y puede conseguirse un mejor mezclado de la mezcla de reacción. Para mayor sencillez, se representan en la figura 1 del dibujo unicamente 2
20 reactores. El reactor 23 es análogo al reactor 24, estando provisto de un impulsor 29 y medios de cambio termico indirecto, 31. La mezcla de reacción se retira del reactor 24 a través de la tubería 32 y luego se pasa al reactor 28. Estos reactores
25 trabajan llenos de liquido, estando el monomero y el diluyente en fase liquida. La presión en los reactores dependerá de los materiales particulares que se están empleando y de la temperatura a que se efectue la polimerización. Aunque la reacción de polimerización puede verificarse a presiones autogenas, pueden emplearse, si se desea, presiones mayores que éstas, obteniéndose estas presiones por alguno de los métodos adecuados
30

277774

17



tales como aplicando presión en los reactores con un gas, p. ej. nitrógeno, que es inerte frente a la reacción, o bombeando líquido contra una válvula de bajada de presión al final del tren de reactores. El tiempo de permanencia de los materiales en los reactores depende en gran parte del tamaño de los reactores. En una operación comercial que emplee nueve reactores de 15.140 litros, se ha encontrado que es satisfactorio un tiempo de permanencia de unos 15 minutos en cada reactor. Sin embargo, se sobreentenderá que no se trata de limitar el invento a ningún tiempo de permanencia particular.

Desde el reactor 28, a través de la tubería 33, se recupera una corriente que comprende polibutadieno en solución en tolueno y butadieno. Esta corriente se hace pasar a un equipo de tratamiento adecuado para recuperar el producto cis-polibutadieno. En un método preferido para recuperar el polímero de la solución, se retira monómero por evaporación térmica súbita y el diluyente se separa en una operación de arrastre con vapor. En otro método, la solución de polímero evaporada subitamente se concentra eliminando una parte del diluyente, p.ej. calentando la solución a una temperatura ligeramente por encima del punto de ebullición del diluyente, después de lo cual la solución concentrada se pasa a un extrusor-extractor. El resto del diluyente se vaporiza tratando el material en el extrusor-extractor, y se recupera un producto polímero, libre de diluyente, en forma de filamentos. Después de enfriar los filamentos de polímero, se cortan los filamentos o se desmenuzan por medio de una cuchilla de hoja giratoria o un dispositivo de picar. También suele ser costumbre añadir un antioxidante, tal como fenil-beta-naftilamina, y un agente inactivador del catalizador, tal como agua o un ácido resínico, sobre la solución

277774

17



de polímero recuperada de la zona de reacción.

Con referencia ahora a la figura 2 del dibujo, se ilustra un mezclador de preformado que es particularmente apto para uso en la práctica de este invento. El mezclador de preformado que comprende una vasija cerrada 36 que tiene una -
5 vasija cerrada 36 que tiene una abertura 37 formada en un lado de la misma. Las superficies interiores de la vasija 36 son aerodinámicas de modo que se eliminen bordes o vueltas bruscas. Así, pues, se ve que los lados de la vasija se cortan formando superficies arqueadas 38. Un árbol 39 se extiende por la va-
10 sija 36 a través de la abertura 37 hasta un punto sobre el centro de la vasija. Unido al extremo del árbol dispuesto dentro de la vasija, hay un impulsor 41. El impulsor 41 comprende cuatro paletas, de forma prácticamente rectangular, que giran
15 al moverse el árbol 39 en un plano perpendicular al eje del árbol. Una pluralidad de miembros de desviación 42 están unidos al interior de la vasija 36, estando las placas de desviación en tal posición que sus bordes están sustituidos paralelos a los bordes externos de las paletas del impulsor.

20 La vasija 36 está provista de una tubería de salida 43 y una tubería de entrada 44. La tubería de entrada 44 se extiende por el interior de la vasija 36 de manera que su extremo interior está dirigido hacia el del centro de la vasija 36. Como se ha mencionado anteriormente, el árbol 39 se extien-
25 de a través de la abertura 37 del lado de la vasija 36. El extremo externo del árbol 39 está conectado con un motor 46 que proporciona los medios necesarios para hacer girar el árbol. El árbol está soportado en un punto intermedio por medio de un cojinete 47, que está provisto de un cierre mecánico.
30 La parte del árbol colocada entre el cojinete 47 y la vasija

277774

17



5 36 está rodeada por un miembro de alojamiento 48 que está convenientemente unido al cojinete y a la vasija. La tubería de entrada 49 que está conectada con el miembro de alojamiento 48 proporciona medios para introducir material en este miembro y, por tanto, en la vasija 36, a través de la abertura 37.

10 Cuando se utiliza el aparato de la figura 2 en la práctica del presente procedimiento, se cargan en la vasija 36, a través de la tubería 44, el haluro metálico mixto y los componentes halogenados del sistema catalítico, p.ej. tetracloruro de titanio y yodo libre. El diluyente, el monómero y el organometal, p.ej. tolueno, butadieno y triisobutilaluminio, se cargan a través de la tubería 49. Los materiales introducidos a través de la tubería 49 entran en el miembro de alojamiento 48 y luego pasan a la vasija 36 a través de la abertura 37.

15 Siguiendo este procedimiento de carga, el disolvente y el monómero actúan como purga, evitando que salga cualquier material del reactor a través de la abertura que hay alrededor del árbol 39. Se ha encontrado que esta disposición del aparato es mucho mejor que aquella en que se utiliza un cierre unión
20 con la abertura en el mezclador a través de la que pasa el árbol. Los materiales que entran en el mezclador a través de las tuberías 44 y 49 se agitan energicamente por el funcionamiento del impulsor 41. La eficacia del mezclado aumenta grandemente por la disposición del impulsor 41 y miembros de desviación
25 42, y por la dirección de la corriente que entra a través de la tubería 44 hacia el centro de la vasija. La mezcla formada en la vasija 36 se retira de la misma por la tubería 43 y luego pasa el reactor 24, como se indica en la figura 1.

30 Por los ejemplos ilustrativos que se dan a continuación puede tenerse una idea mas completa del invento.

EJEMPLO I

277774¹⁷



Se realizó una serie de ensayos, de acuerdo con el invento, en los que se polimerizó 1,3-butadieno con un catalizador constituido por triisobutilaluminio, (TIBA), tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) y yodo (I_2). Los ensayos se realizaron en un aparato análogo al ilustrado en la figura 1 del dibujo. El mezclador de preformado que era análogo al aparato indicado en la figura 2, tenía una capacidad de 290 centímetros. Se emplearon dos reactores en serie, teniendo el primero una capacidad de 7,57 litros y el segundo una capacidad de 113,5 litros. Se realizaron los ensayos de manera continua con el diluyente tolueno, butadieno y triisobutilaluminio, combinados en una única corriente, y luego se pasaron a través de un refrigerador al mezclador de preformado. El tetracloruro de titanio y el yodo libre se combinaron igualmente en una única corriente y luego se introdujeron en el mezclador. El mezclador trabajó a una temperatura de $-3,8^{\circ}C$. y el tiempo de residencia de los materiales en la mezcla fue de unos 23 segundos. Los reactores de polimerización trabajaron llenos de líquido a una temperaturas de unos $4,4^{\circ}C$. La receta empleada en los ensayos así como las conversiones promedias obtenidas, se dan en la Table I a continuación.

TABLA I

25

Catalizador(partes por 100 partes de monómero)

<u>Ensayo n°</u>	<u>Tiempo, horas</u>	<u>TIBA</u>	<u>$TiCl_4$</u>	<u>I_2</u>	<u>Conversión promedia</u> <u>%</u>
1	21	.35	.056	135	64
2	23	.38	.061	147	64
30 3	128	.41	.066	159	59

277774



Se realizó una serie de ensayos de control en los que se utilizó el mismo sistema catalítico para polimerizar butadieno bajo las mismas condiciones de temperaturas. Los ensayos se efectuaron en un aparato análogo al descrito anteriormente. Sin embargo, el catalizador no se preformó en presencia de butadieno. Así, pues, se cargaron el diluyente tolueno y el triisobutilaluminio en el mezclador de preformado a través de una tubería mientras se añadían el tetracloruro de titanio y el yodo por otra tubería. La mezcla resultante del mezclador de estos materiales se introdujo directamente en el reactor de 7,57 litros. El butadieno se cargó también en el reactor de 7,57 litros a través de una tubería separada y sin contacto previo con los ingredientes catalíticos. En los ensayos realizados de acuerdo con el invento y en ensayos de control, las velocidades de flujo a través de los sistemas de reactor fueron las mismas, de modo que los tiempos de residencia de la molécula promedio dentro del sistema fueron iguales. La receta empleada en los ensayos de control así como las conversiones obtenidas, se indican en la Tabla II a continuación.

TABLA II

Catalizador, (partes por 100 partes de monómero)

Ensayo, n°	Tiempo, horas	TIBA	TiCl ₄	I ₂	Conversión promedio %	
25	1	26	40	064	154	25
	2	28	45	072	173	25
	3	13	45	072	173	31

Examinando la Tabla I, se ve que se obtuvieron conversiones comprendidas entre 59 y 64 por ciento, cuando se procedió de acuerdo con el presente invento. Sin embargo, cuando el



277774

5 catalizador no se preparó en presencia del monómero como en los ensayos de control (Tabla II), las conversiones obtenidas oscilaron entre 25 y 31 por ciento. Así, pues, es evidente que la actividad del catalizador aumentó notablemente por su preformado antes de la polimerización en presencia de monómero.

EJEMPLO II

10 Para demostrar el efecto del presente invento en la inhibición de la formación de gel, se realizó una primera serie de ensayos en los que se polimerizó butadieno, a una temperatura de unos $4,4^{\circ}\text{C}$., con un catalizador constituido por triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio. El aparato empleado para la realización de esta serie de
15 ensayos fué analogo al descrito anteriormente al tratar el Ejemplo I. Sin embargo, se utilizó una bomba centrífuga en esta serie de ensayos como mezclador de preformado. El tolueno, el butadieno y los ingredientes catalíticos se cargaron todos mediante la bomba centrífuga donde se mezclaron íntima-
20 mente y luego se pasaron a la parte superior del reactor de 7,57 litros. El tiempo de residencia de los materiales en la bomba centrífuga fue aproximadamente 54 segundos. La tubería de salida del reactor de 113,5 litros se proveyó con un tamiz sobre el cual se recogía cualquier gel que pudiera formarse
25 en la reacción de polimerización. Este tamiz se cambiaba cuando la cantidad de gel recogida tendía a perjudicar el flujo del efluente del reactor de 113,5 litros. La receta empleada en estos ensayos se da a continuación en la Tabla III.



277774

TABLA III

Catalizador, partes por 100 partes de monómero)

Ensayo n°	Tiempo, horas	TIBA	TiCl ₄	TiI ₄	Promedio de horas por cambio de tamiz
1	26	27	042	094	(26) ⁽¹⁾
2	144	30	039	105	48

(1) Innecesario cambiar el tamiz durante el periodo de polimerización

Se realizó una serie de ensayos de control en los que se polimerizó butadieno a una temperatura de unos 4,4°C. en presencia del mismo sistema catalítico que en el ensayo anterior. El procedimiento seguido en los ensayos de control consistió en cargar el diluyente y el monómero por la parte superior del reactor de 7,57 litros. (1) La tubería de efluencia procedente del reactor de 113,5 litros estaba provista con un tamiz para recoger el gel como se ha descrito anteriormente. La receta empleada en estos ensayos y los resultados obtenidos se indican en la Tabla IV que se da a continuación.

TABLA IV

Ensayo, n°	Tiempo, horas	Catalizador			Promedio de horas por cambio de tamiz
		TIBA	TiCl ₄	TiI ₄	
1	36	35	043	122	2.0
2	59	30	036	105	1.4
3	13	27	032	095	1.3

(1) Los ingredientes catalíticos se mezclaron en una T de mezclado después de lo cual se introdujo la mezcla por el lado del reactor.

277774 17



Examinando los datos de la Tabla III se ve que ha sido necesario cambiar el tamiz en la tubería de efluente (salida) únicamente después de largos periodos de funcionamiento. Sin embargo, en el caso de los ensayos de control (Tabla IV),
5 hubo que cambiar el tamiz después de un periodo de 1,3 a 2 horas. Estos datos indican claramente que la formación de gel se rebaja sustancialmente realizando el procedimiento de acuerdo con el presente invento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
10 E.U.A. con fecha 5 de Junio de 1.961, bajo el número 114.725, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O 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;

20 1º. - Procedimiento para polimerizar un dieno conjugado que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, inclusive, en una zona de polimerización en presencia de un diluyente hidrocarbonado con un catalizador que comprende (a) un miembro seleccionado del grupo que consiste en organometales e
25 hidruros metálicos complejos y (b) un halógeno metálico, caracterizado por la mejora que consiste en mezclar dichos componentes del catalizador en presencia de dicho diluyente hidrocarbonado, y dicho dieno conjugado, en una zona de mezclado, siendo el tiempo de permanencia en dicha zona de mezclado inferior a un minuto aproximadamente, y, después se in-
30

27777417



roduce la mezcla resultante en dicha zona de polimerización.

5 2º. - Un procedimiento como se indica en el punto 1, caracterizado por el hecho de que el componente que contiene halógeno se carga en la zona de mezclado a través de una entrada, y el diluyente hidrocarbonado, el compuesto organometálico o hidruro metálico complejo, y el dieno conjugado se cargan a la zona de mezclado a través de otra entrada.

10 3º. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha zona de mezclado se mantiene a una temperatura comprendida en el margen de $-17,7$ a $37,8^{\circ}\text{C}$, manteniéndose dicha zona de polimerización a una temperatura en el margen de $6,6$ a 10°C .

15 4º. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el catalizador está seleccionado del grupo que consiste en (1) un catalizador que comprende un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_nM''' , en la cual R es alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcoholarilo, aralcoholo, alcohol-cicloalcoholo o un radical cicloalcoholalcoholo, M''' es aluminio, mercurio, 20 cinc, berilio, cadmio o magnesio, y n es igual a la valencia del metal M''' , y tetraioduro de titanio, (2) un catalizador que comprende un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_yM^{iv} , en la cual R es un radical como se ha definido 25 arriba, M^{iv} es aluminio, magnesio o plomo, e y es igual a la valencia del metal M^{iv} , tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio, y (3) un catalizador que comprende un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_3Al , en la cual R es un radical como se ha definido arriba, un compuesto que tiene la fórmula TiX_m , donde X es cloro o bromo, y m 30



277774

es un entero de 2 a 4, inclusive, y yodo elemental.

5º. - Un procedimiento como se indica en los puntos 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador comprende, adicionalmente, un halogeno.

5 6º. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el halogenuro metalico es un halogenuro de titanio.

7º. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el compuesto organometálico es un trialcóhilaluminio.

8º. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el hidru-ro metálico complejo es hidru-ro de aluminio y litio.

9º. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que di-cho dieno conjugado es 1,3-butadieno.

10 10º. - Un procedimiento como se indica en el punto 9, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador consiste esencialmente en triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio.

11º. - Un procedimiento como se indica en el punto 9, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador consiste esencialmente en triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo.

25 12º.- Un procedimiento para polimerizar un dieno conju-gado.

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

30

277747



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

Madrid, 17/11

P.A.

Alberto de Euzkadi

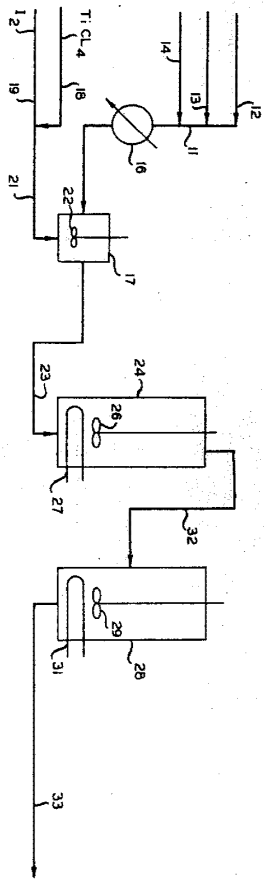


FIG. 1

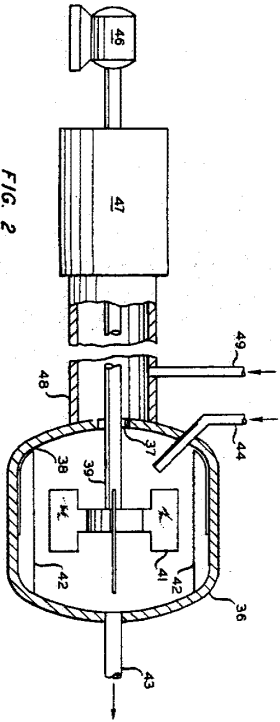


FIG. 2

677774

Bole

