

22 ENE 1964

P.- 25.600

A 73.242
Case 12959 MB (AMS)



293283

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 7 de noviembre de 1963, con el nº 293.283

en

ESPAÑA

por DIEZ años

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

"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE BUTADIENO"

=====

La presente invención se refiere a métodos de polimerización mejorados, para la producción de polímeros a partir de dienos conjugados.

5 Según la presente invención, en la polimerización de butadieno en una zona de reacción, en presencia de un catalizador activo para polimerizar butadieno formando un polímero que tiene predominantemente adición cis-1,4, con recuperación posterior del polímero del efluente de la zona de reacción, se proporciona la mejora característica por
10 efectuar la polimerización en un intervalo de temperaturas,



de tal forma que la temperatura final es mayor que la temperatura inicial.

En el procedimiento preferido, se polimeriza 1,3-butadieno en presencia de uno de los sistemas cataliticos que aquí se describen, formando polibutadieno en el que más del 90% del polímero está formado por adición cis-1,4 del butadieno. El polímero resultante tiene una combinación de mayor contenido en adición cis y menor tendencia a la fluencia en frio que cuando se trabaja a temperatura uniforme.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención es particularmente aplicable a la producción de polímeros elastómeros. El término "polímero elastómero", incluye un material polímero elastomérico y vulcanizable que después de la vulcanización, esto es, del entrecruzamiento, presenta las propiedades asociadas normalmente con el caucho vulcanizado, incluyendo los materiales que cuando se elaboran y curan presentan una extensibilidad reversible, a 26,7°C, de aproximadamente el 100% de la longitud original de una probeta, con una contracción de al menos 90% en el intervalo de 1 minuto después de cesar el esfuerzo necesario para alargar al 100%. Los polímeros elastómeros así producidos son, preferiblemente, polímeros lineales solubles.

Entre los sistemas cataliticos que se pueden usar en procedimientos que comprenden la presente invención están aquellos que se forman mezclando un órgano-compuesto de aluminio y un di-, tri- o tetrahaluro de titanio.

Este procedimiento, y los polímeros formados mediante el mismo se describen con más detalle en la Patente española 231.358 y en sus tres Certificados de Adición núm.s. 231.364, 231.655 y 231.688.

293283



Los órgano-compuestos usados en estos sistemas catalíticos corresponden a la fórmula general MR_x , donde M es aluminio, R es un radical hidrocarbonado acíclico saturado y monovalente, o un radical hidrocarbonado cíclico saturado y monovalente, o un radical hidrocarbonado aromático monovalente, o cualquier combinación de los mismos, y donde x es 3. Los ejemplos de estos catalizadores que se pueden emplear son $Al(C_2H_5)_3$, $Al(CH_3)_3$, $Al(C_6H_{13})_3$, $Al(CH_2-(CH_2)_{18}-CH_3)_3$, y similares. Estos catalizadores de polimerización se pueden usar también en forma de sus compuestos orgánicos conocidos y estables, tales como complejos con metal alcalino-alcoholes o metal alcalino-ariolos. Un ejemplo de tal compuesto complejo que se puede usar es $NaAl(CH_3)_4$.

El catalizador comprende al menos di-, tri- o tetrahaluro de titanio, en mezcla con uno o más de los compuestos MR_x anteriormente descritos. En la composición catalítica se pueden usar el di-, tri- y tetrayoduro, ya sea individualmente o como mezclas. El tetrayoduro es especialmente útil, ya que tiene gran actividad.

Entre las composiciones catalíticas que se prefieren están las siguientes: una mezcla de tetrayoduro de titanio y trietil-aluminio, una mezcla de tetrayoduro de titanio y tripropil-aluminio, una mezcla de tetrayoduro de titanio y tributil-aluminio. Si se desea se puede usar un tercer componente. Por ejemplo, se puede usar un catalizador que comprende triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo.

Uno de los procedimientos más preferidos para la presente invención implica la polimerización de 1,3-butadieno



22

en presencia de un catalizador que comprende trialcohol-
aluminio, por ejemplo triisobutil-aluminio y tetrayoduro
de titanio. El polibutadieno así producido es un polímero
elastómero que contiene tanto como un 90% y más, de adi-
ción cis-1,4.

5

La presente invención se describirá en relación con
un procedimiento preferido para la producción de un polí-
mero vivo o "con nervio" de 1,3-butadieno. En términos ge-
nerales, este procedimiento comprende el poner en contacto
1,3-butadieno con un catalizador que comprende (a) un com-
puesto que corresponde a la fórmula R_3Al , donde R es un ra-
dical alcoholo que contiene de 1 a 12, inclusive, átomos
de carbono, (b) tetracloruro de titanio y/(c) tetrayoduro
de titanio. Los ejemplos de compuestos de órgano-aluminio
correspondientes a la fórmula anterior que se pueden em-
plear en el procedimiento incluyen trimetil-aluminio,
trietyl-aluminio, triisobutil-aluminio, tri-n-pentil-alu-
minio, triisooctil-aluminio, tri-n-dodecil-aluminio y si-
milares.

10

15

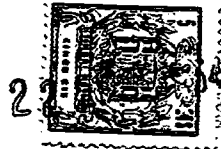
20

25

30

La relación molar entre el compuesto de órgano-alu-
minio correspondiente a la fórmula R_3Al y el tetracloruro
de titanio está comprendida entre 2:1 y 100:1. La rela-
ción molar entre el compuesto de órgano-aluminio y el te-
tracloruro de titanio está comprendida entre 2:1 y 100:1,
mientras que la relación molar entre el tetracloruro de ti-
tanio y el tetrayoduro de titanio está comprendida entre
0,5:1 y 5:1. El nivel mínimo de catalizador, por debajo del
cual no se obtiene conversión, es aproximadamente 1,0 mili-
moles gramo de compuesto de órgano-aluminio por 100 g del
1,3-butadieno que se ha de polimerizar. El nivel superior

253283

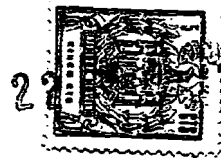


de catalizador depende de la relación molecular deseada, sin embargo, desde un punto de vista práctico, no debe ser superior a aproximadamente 20 minimoles gramo de compuesto de órgano-aluminio por 100 g de 1,3-butadieno.

5 La temperatura a que se efectua el procedimiento de polimerización no debe ser superior a 148,9°C, para mantener lo más bajo posible el grado de formación de gel. La temperatura está comprendida, generalmente, entre -101,1°C y 100°C, pero se prefiere trabajar en el intervalo entre
10 aproximadamente -51,1°C y 48,9°C. En la formación de cis-1,4-polibutadieno se prefiere un intervalo de temperaturas de aproximadamente -12,2°C a 10°C.

La polimerización se efectua, de preferencia, en presencia de un diluyente hidrocarburado inerte. Generalmente la presión es la suficiente para mantener al material
15 monomérico esencialmente en fase líquida, aunque si se desea se pueden emplear presiones mayores, tal como introduciendo un gas inerte a presión. Se pueden usar presiones subatmosféricas, por ejemplo de 0,35 a 0,7 kg/cm² abs. k
20 con ciertos diluyentes, tal como benceno, si se desea enfriar la mezcla de reacción por enfriamiento a reflujo. La concentración de catalizador puede variar entre amplios límites, y generalmente está comprendida entre aproximadamente 0,01 y 15% en peso, o más tomando como base el material monomérico cargado al reactor. En general, para las
25 relaciones molares mas bajas de trialcohol-aluminio a tetrayoduro de titanio es conveniente con frecuencia trabajar por encima del nivel mínimo de concentración de catalizador.

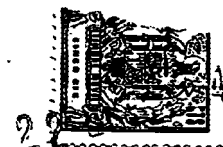
30 Son diluyentes adecuados para su uso en el procedimiento de polimerización las parafinas, cicloparafinas y/o



hidrocarburos aromáticos que sean relativamente inertes, no perjudiciales y líquidos bajo las condiciones de reacción del procedimiento. Las parafinas de peso molecular inferior, tal como propano, butano y pentano, son especialmente útiles cuando el procedimiento se efectúa a bajas temperaturas. Sin embargo, también se pueden usar las parafinas y cicloparafinas de peso molecular superior, tales como isooctano, ciclohexano, metilciclopentano, y diluyentes aromáticos tales como benceno, tolueno y similares, así como mezclas de estos diluyentes. El tiempo de residencia en el reactor puede variar mucho, por ejemplo desde 1 segundo hasta 1 hora o más, para reacciones continuas.

Para describir la presencia inventiva de modo mas completo se hace ahora referencia al dibujo adjunto. Al discutir el procedimiento en relación con el dibujo, se hace referencia a materiales específicos y condiciones de reacción con fines de simplificación.

Se alimenta butadieno de modo continuo desde la bomba 10, por la tubería 11, hasta la zona de mezclado 12, tal como un dispositivo de puesta en contacto de múltiples orificios. Mediante la tubería 13 se alimenta a la tubería 11, de modo continuo, un diluyente de la reacción, por ejemplo tolueno, y análogamente se alimenta a la tubería 11, mediante la tubería 14, una corriente de devolución al ciclo que contiene tolueno y butadieno. De este modo, los materiales de devolución al ciclo y el butadieno de nueva aportación y el diluyente de la reacción se mezclan íntimamente en el dispositivo de puesta en contacto 12. A continuación se hace pasar esta mezcla por la tubería 16 hasta un cambiador de calor 17, donde se enfría la mezcla.



preferiblemente hasta de aproximadamente -15°C a $-3,9^{\circ}\text{C}$.

Luego se añade catalizador a la mezcla enfriada de monó-
mero y diluyente, en la tubería 18, entrando el cataliza-
dor por la tubería 19. El sistema catalítico multicomponen-
te se mezcla en la tubería 19, por ejemplo, se añade por
la tubería 20 una solución de tetracloruro de titanio
y tetrayoduro de titanio, al tiempo que se añade por la
tubería 21 una solución de triisobutil-aluminio. Luego se
hace pasar la mezcla de reacción por la tubería 18, hasta
el reactor 22, donde se pone en contacto el butadieno con
el catalizador, bajo condiciones de polimerización.

El efluente del reactor 22 pasa por la tubería 23
hasta el reactor 24 y análogamente, el efluente del reac-
tor 24 pasa por la tubería 26 hasta un reactor que se en-
cuentra a continuación, en serie, entrando finalmente en el
último reactor 27 de la serie. En esta serie se puede
emplear cualquier número de reactores, preferiblemente se
usan al menos 3 reactores y generalmente no más de 12 o
15. La presión de la reacción se mantiene de tal manera
que la reacción tiene lugar en fase líquida. Como se ha
hecho notar anteriormente, la temperatura de operación
prefieren trabajar con los reactores en serie de tal mane-
ra que la temperatura del primer reactor es menor que la
temperatura del último reactor. La temperatura de los reac-
tores intermedios puede estar en valores intermedios entre
los de los reactores primero y último de la serie. Los so-
licitantes han descubierto que esto es conveniente con ob-
jeto de evitar que la temperatura de cualquier reactor so-
brepase un máximo deseado. Puesto que la concentración de
monómero es máxima en el primer reactor, hay una tendencia

293283



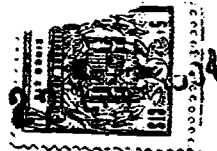
en el mismo a que la reacción sea más rápida y, manteniendo la temperatura del primer reactor en un valor menor que en los reactores posteriores, es mucho mas facil mantener la reacción dentro de las limitaciones de operación deseados.

El monómero se puede añadir a la reacción como incrementos, haciendo pasar una porción del butadieno de la tubería 11 por la tubería 28, e introduciendo esta porción en los reactores posteriores mediante las tuberías 29 y/o 30, etc. Variando la cantidad de monómero añadida de esta forma se puede controlar también la viscosidad o índice Mooney del polímero en el producto acabado, por ejemplo, añadiendo una porción del polímero a los reactores posteriores se puede aumentar el valor Mooney del polímero final. También se puede hacer disminuir o aumentar el valor Mooney aumentando o disminuyendo, respectivamente, la cantidad de catalizador alimentado a la reacción.

A medida que el efluente de la reacción sale del último reactor 27 de la serie y pasa por la tubería 31, por la tubería 32 es añadida en cantidad suficiente para desactivar el catalizador, un agente no volátil de desactivación del catalizador, que tenga grupos hidrógeno activo. El efluente de la reacción y el agente desactivador se mezclan intimamente en el mezclador 33. El agente desactivador del catalizador que se prefiere es el ácido resínico.

A medida que la corriente efluente sale del mezclador 33 por la tubería 34, por la tubería 36 se añade un anti-oxidante, y la corriente vuelve a pasar por un mezclador 37 y desde allí, por una tubería 38 hasta un depósito de

293283



expansión 39. Se puede usar cualquiera de un cierto número de antioxidantes del caucho bien conocidos, por ejemplo N-isopropil-N'-fenil-p-fenilén diamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilén diamina, y similares. Se emplean uno o más depósitos de expansión, y todos estos recipientes deben tener una manta de un gas inerte tal como nitrógeno. La presión dentro de estos recipientes se mantiene introduciendo a presión nitrógeno en el recipiente, abriendo la válvula 40 de la tubería 41, o se puede reducir la presión expulsando los vapores del recipiente 39 a una antorcha, abriendo la válvula 42 de la tubería 43. Naturalmente, este control de presión se puede realizar de modo automático.

La corriente efluente en la que se ha desactivado el catalizador pasa desde el depósito de expansión por la tubería 44, bomba 46 y calentador 47, hasta el recipiente de evaporación rápida 48. La presión de la corriente se aumenta de modo importante mediante la bomba 46, se calienta en el cambiador 47, y luego se reduce hasta aproximadamente la presión atmosférica o poco más en el recipiente de evaporación rápida 48. Los vapores de la evaporación rápida se sacan por la parte superior del recipiente 48 mediante la tubería 49, mientras que el líquido no volatilizado se saca por la tubería 50. Esta operación de evaporación rápida se repite luego volviendo a comunicar presión, en la bomba 51, el líquido de la tubería 50, y calentando en el combinador 52. Se vuelve a dejar que disminuya la presión en el recipiente de evaporación rápida 53, desprendiendo vapores que salen por la parte superior, por la tubería 54. Esta operación se realiza de nuevo con el líquido de la tubería 56, utilizando la bomba 57 y el cambiador 58, teniendo lugar la tercera evaporación rápida.



34

en el recipiente 59. Los vapores del recipiente 59 salen por la parte superior a la tubería 60, y todos los vapores de evaporación rápida se reúnen en el colector 61. Las bombas 47, 51 y 57 se pueden hacer trabajar de tal forma que las presiones desarrolladas disminuyan en secuencia.

Los vapores de salida de los recipientes 48, 53 y 59 pasan por la tubería 61 al condensador enfriado por aire 62, y de allí al condensador 63. El líquido condensado, que contiene butadieno y una parte importante de tolueno, se hace pasar por la tubería 64 al receptor de condensado 66. La presión del receptor 66 se mantiene de la misma forma que se ha discutido en relación con el recipiente de almacenamiento 39, utilizando una manta de nitrógeno que entra por la tubería 67. Los vapores se pueden expulsar a la atmósfera por la tubería 68. El condensado se saca del receptor 66 por la tubería 69 y se hace pasar por la tubería 71 mediante la bomba 70. La mayor parte de este condensado se devuelve al ciclo del procedimiento de polimerización por la tubería 14, como se ha descrito anteriormente. Una parte del condensado se purga por la tubería 72 para conducirlo a la operación de purificación, para evitar que se acumulen en el sistema impurezas volátiles. La corriente efluente se saca del último recipiente de evaporación rápida 59 de la serie, y se hace pasar por la tubería 73 a las operaciones de recuperación posteriores. En este punto se ha eliminado esencialmente todo el butadieno sin reaccionar, y ha aumentado materialmente la concentración de polímero en el disolvente, por ejemplo desde aproximadamente 5 hasta 15% en peso.

Aunque no se muestra en el dibujo, esta solución de

293283



polímero de la tubería 73 se puede hacer pasar a un recipiente de almacenamiento, recuperándose luego el polímero de la solución por separación con vapor de agua, para eliminar el disolvente. Se pasa a un recipiente de almacenamiento una suspensión de coágulos de polímero en agua, y se separa el polímero de la solución al pasar sobre un agitador de tela metálica, a través de una hélice de compactado y, finalmente, a través de un extrusor-secador.

Como ejemplo de la presente invención, se describe con detalle la siguiente operación concreta, con referencia al flujo tal como se muestra en el dibujo anteriormente discutido. En este ejemplo se emplean nueve reactores en serie, que trabajan a la presión y temperaturas que se muestran en la Tabla I. Se forma polibutadieno poniendo en contacto butadieno con un catalizador que contiene triisobutil-aluminio en combinación con tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, hasta una conversión del 60%.

El tiempo de residencia en los 9 reactores es de 2,1 horas.

El catalizador se extingue rápidamente después de la polimerización, por adición de ácido resínico en cantidad suficiente para proporcionar en el polímero recuperado aproximadamente 2 partes de ácido resínico por 100 partes de caucho. Esto es algo más del doble de la cantidad necesaria para extinguir rápidamente de manera total el catalizador. Se añade metilén-2,2'-bis[4-metil-6-terc-butilfenol] como antioxidante. El efluente en el que se ha desactivado el catalizador de esta manera se evapora rápidamente en tres zonas en serie. El material evaporado se devuelve en parte al ciclo, y se purga en parte, y el material no evaporado no se hace pasar a las operaciones posteriores para la re-

293283



cuperación del polímero. El polibutadieno separado tiene un gran contenido en adición cis, y escasa tendencia a la fluencia en frío.

En el balance de material de las Tablas I y II se muestran las cantidades de flujo de las diversas corrientes, con referencia a las tuberías tal como se han numerado en el dibujo. Las cantidades que se muestran están en kilos por día.

TABLA I

Recipiente	Temperaturas (°C)	Presión kg/cm ²	Conversión en incrementos %	Butadieno de nueva aplicación en dido (pureza 98%)
Reactor 1 (22)	-3.9	4.6	15.7	15600
Reactor 2 (24)	-0.6	4.6	10.3	13500
Reactor 3	1.7	4.6	7.5	11500
Reactor 4	3.3	4.6	6.5	9400
Reactor 5	3.9	4.6	5.3	7650
Reactor 6	4.4	4.6	4.2	6950
Reactor 7	4.4	4.6	3.9	6250
Reactor 8	4.4	4.6	3.6	5550
Reactor 9 (27)	4.4	4.6	3.0	
Almacenamiento (39)	4.4	1.4		
Calentador de salida (47)	171.1	26.0		
Evaporación rápida 1 (48)	108.3	1.1		
Calentador de salida (52)	171.1	19.7		
Evaporación rápida 2 (53)	112.7	1.1		
Calentador de salida (58)	164.4	14.4		
Evaporación rápida 3 (59)	112.7	1.1		
Receptor (66)	37.8	1.1		

293283



TABLA II

Material	(19)	(14)	(13)	(11)	(28)	(31)	(32)	(36)	(49)	(54)	(60)
Butadieno		30200		-	164.814	91.933			85.088	5946	693
Impurezas de butadieno		4000		-	3.356	12.179			11.241	802	92
Tolueno	4000	655000	600000		2.778.840	11.110	1.388	990.300	630.500	370.397	
Polimero					138.879						
TiCl4	40.5				89						
TiI4	118				260						
Trisobutil-aluminio	420				926						
Pesados			315		1390						
Acido resinico							2.780				
Antioxidante								347			

293283



Los puntos de invención propia, no nueva, pero no
establecida, practicada ni divulgada en España que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento de polimerización de buta-
diene en una zona de reacción en presencia de un catali-
zador activo para polimerizar butadiene hasta un polímero
que tiene predominantemente adición cis 1,4 con separa-
ción subsiguiente del polímero del efluente de la zona
de reacción, caracterizado por la mejora que consiste en
realizar la polimerización en un margen de temperatura de
forma que la temperatura final sea mayor que la temperatu-
ra inicial.

2º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 ca-
racterizado por realizar la polimerización en una serie de
zonas de reacción y mantener la temperatura en la última
zona de reacción de la serie más elevada que la temperatu-
ra en la primera zona de dicha serie.

3º. - Un procedimiento de acuerdo con los puntos
1 ó 2 caracterizado por el hecho de que la polimerización
se realiza a una temperatura dentro del margen de 101°C
a 100°C.

4º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de
los puntos precedentes caracterizado por realizar la po-
limerización en más de 3 zonas de reacción, mantener la
temperatura en la primera zona de dicha serie en un primer
valor, y mantener la temperatura en la zona final en un



segundo valor, siendo dicho segundo valor substancialmente mayor que dicho primer valor y siendo la temperatura en las zonas intermedias entre dichas zonas primera y final intermedia entre dichos valores primero y segundo.

5 5º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 2 a 4 caracterizado por el hecho de que la diferencia entre las temperaturas de dichas primera y última zonas es por lo menos de 8,3º C aproximadamente.

10 6º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 caracterizado por el hecho de que la temperatura de dicho primer reactor es de - 3,9º C aproximadamente y la temperatura de dicho último reactor es de 4,4º C aproximadamente.

15 7º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que el catalizador está formado por la mezcla de triisobutilaluminio, tetraioduro de titanio y tetracloruro de titanio.

20 8º. - Un procedimiento de polimerización de butadieno.

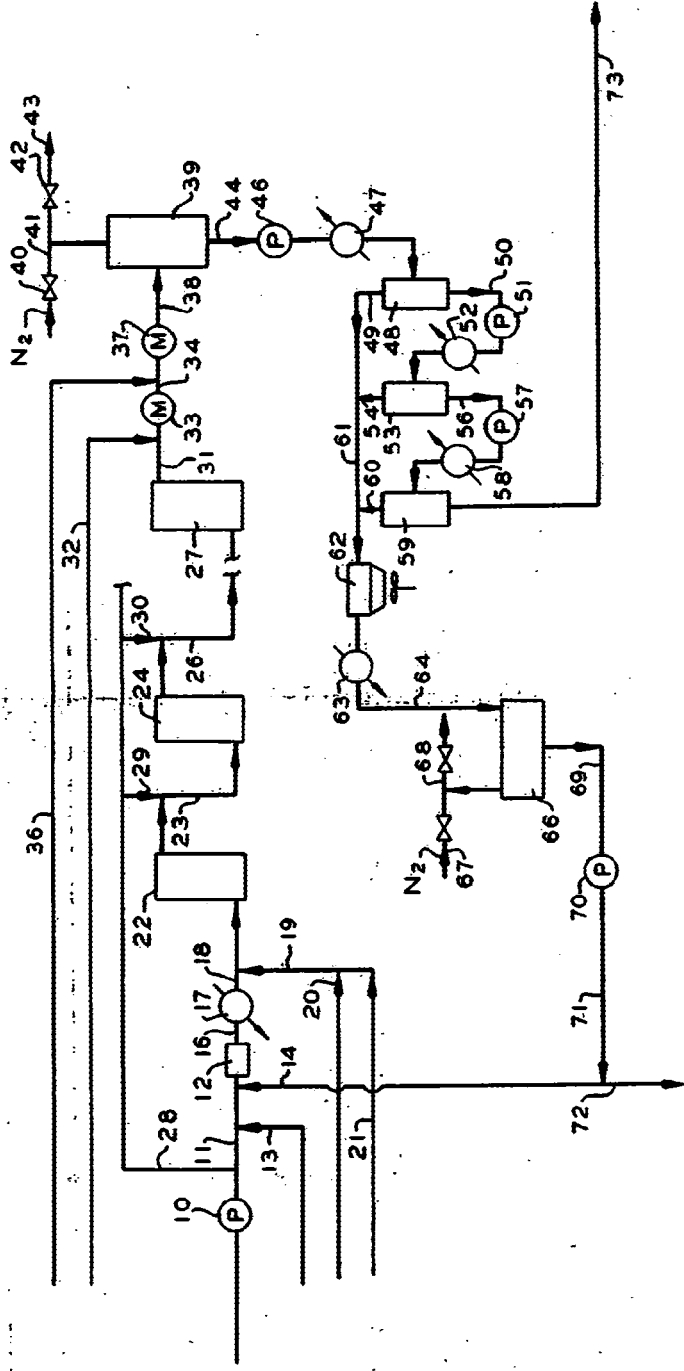
Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

22 ENE 1964
Madrid,

E.A.
Alberto de Lizasoain
Por Poder,

293283



253283

293293

Alfonso de Eizabari
P. P. P.