

356454



PATENTE DE INVENCION

Case 31-M.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION DE UN
MATERIAL MONOMERO".-

Solicitante THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteameri-
cana, residente en Akron 17, Ohio, EE.UU. de A.

Uno de los problemas implicados en la poli-
merización en solución de butadieno solo o en varias
combinaciones con isopreno y estireno, resulta de la
elevada viscosidad del polímero en solución en la zona
5. de reacción. Esta elevada viscosidad reduce la posibi-



- lidad de eliminar calor de la zona de reacción al controlar la temperatura de esta última, y por consiguiente reduce el ritmo de producción. Si se usan en el disolvente concentraciones inferiores de monómero, se experimentan dificultades con el gran volumen de disolvente a recuperar, purificar y devolver al sistema. Además, cuando el disolvente se purifica, es difícil separar por completo impurezas consumidoras de catalizador, tales como agua y alfa-acetilenos.
- 5.
10. La presente invención se relaciona con el citado tipo de polimerización, que se realiza a una inferior concentración de monómero en el disolvente para conseguir una buena transferencia de calor y buenas propiedades del polímero, sin necesidad de un gran equipo de repurificación de disolvente, así como sin el costo de vapor de agua, etc., para poner en funcionamiento el equipo de purificación. El uso de bajas concentraciones de polímero favorece una baja viscosidad, una buena eliminación de calor, un tiempo de reacción más rápido, una degradación o "gel" reducidos y
- 15.
20. unas buenas condiciones de mezcla.
- La figura 1 es un diagrama de flujos que muestra esquemáticamente el aparato y el procedimiento de la presente invención.
- Como se indica anteriormente, la figura 1 es un diagrama de flujos que muestra el aparato y el procedimiento
25. de la presente invención y se verá que el monómero y disolvente, junto con un catalizador, se introducen a través de los conductos 8 y 9, respectivamente, en un reactor 10, que puede ser una cámara de reacción simple o una pluralidad de reactores en serie, donde tiene lugar la polimerización en
30. solución. El calor de reacción se controla mediante adecuados



- cambiadores de calor en asociación con el reactor, de manera bien conocida por los expertos en el arte. Los polímeros en solución son retirados del reactor 10 e introducidos a través del conducto 11 en un tanque de evaporación por vacío 12, mantenido a baja presión. El calor de reacción de polimerización en combinación con la baja presión existente en el tanque de evaporación por vacío 12 causa la vaporización de una cantidad sustancial de disolvente junto con otros materiales que se expondrán más adelante. El disolvente vaporizado, que sale de la parte superior del tanque 12 a través del conducto 14, es condensado luego en el condensador indicado 15 y pasa desde éste a una cámara de compensación 16 y desde ésta a través de un dispositivo medidor 17 de control de flujo, reciclándose una cantidad predeterminada a la alimentación 8 de monómero-disolvente. Cualquier exceso de disolvente que pase por el control de flujo 17 es reintroducido en el fondo del tanque de evaporación por vacío por medio del conducto 18. La cantidad de disolvente evaporado en el tanque citado será preferiblemente suficiente para incrementar la concentración de polímero en el disolvente que es retirado del fondo del referido tanque a través del conducto 19, por lo menos en un 5%. En el conducto de ventilación de la cámara de compensación 16 se encuentra una válvula de control de presión 20 que sirve para controlar la presión existente en el tanque de evaporación por vacío 12 y en el sistema condensador. La presión se regula en el tanque 12 para establecer la cantidad de monómero sin reaccionar, impurezas y disolvente a vaporizar. El nitrógeno disuelto, pequeñas cantidades
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- de monómero sin reaccionar, impurezas y disolvente, de acuerdo con las condiciones de equilibrio a la temperatura de condensación, pasan a través de la válvula 20 y son devueltos al área de recuperación y purificación de disolvente-monómero. Una válvula de contrapresión 21 situada en el conducto 11 de descarga del reactor mantiene una presión suficiente en éste para conservar todos los hidrocarburos líquidos. Esto impide la vaporización de disolvente y monómero en el reactor. Los polímeros presentes en el disolvente que son retirados del fondo del tanque de evaporación por vacío a través del conducto 19 son pasados al equipo de separación convencional al objeto de separar los polímeros del disolvente y recuperar este último. Con frecuencia se introduce agua en el equipo que se usa para separar polímeros del disolvente. Además, se regeneran acetilenos en este equipo. Por estas razones, el disolvente recuperado ha de purificarse de manera que pueda reciclarse al disolvente de alimentación del reactor. Se comprende que puede aplicarse calor adicional a la solución polimérica que penetra en el tanque de evaporación por vacío o directamente al mismo tanque para suplementar la cantidad de disolvente vaporizado debido al calor de reacción. Se comprenderá mejor la invención con referencia al siguiente ejemplo específico. La alimentación al reactor comprende 75 partes de hexano comercial y 25 partes de 1,3-butadieno, añadiéndose catalizador de butil-litio a esta alimentación en la proporción de 0,03 Kg de butil-litio activo por 100 Kg de monómero. Se agrega un modificador para alimentación, que comprende 1,2-butadieno, presente en una proporción de mil
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



1968

- partes por millón de partes de monómero 1,3-butadieno. Se utiliza un solo reactor y la velocidad de flujo a través de éste es aproximadamente de 567 litros por minuto. El material contenido en el interior del reactor es agitado adecuadamente por métodos de agitación convencionales.
5. Se reciclan 50 partes de disolvente hexano desde la parte superior del tanque de evaporación por vacío 12, con la alimentación de butadieno-hexano. Es evidente, por lo que queda dicho, que la concentración de monómero en el disolvente, del 25% de la alimentación, cambia a una concentración aproximada del 16,7% con la adición de las 50 partes de hexano reciclado. La temperatura de reacción del polibutadieno y disolvente que salen del reactor y pasan a la entrada del tanque de evaporación por vacío es del orden de 121 a 132°C.
10. Al entrar el hexano en el tanque de evaporación por vacío, al calor de la reacción de polimerización, junto con la baja presión (aproximadamente de 0 a 0,56 Kg/cm² manométricos) mantenida en el referido tanque causa la vaporización de 50 partes aproximadamente del hexano, que pasan a través del condensador 15 a la cámara de compensación 16, reciclándose el hexano a través del control de flujo 17 hacia la alimentación de entrada 8. La separación de 50 partes de disolvente incrementa la concentración del polímero en el tren de reactores desde el 16,7 al 25%. Como queda indicado, el exceso de disolvente que pasa a la cámara de compensación 16 respecto al que deseablemente debe pasar al control de flujo 17, es pasado al fondo del tanque de evaporación por vacío 12 a través del conducto 18. Se verá que cambiando la concentración de polímero
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



en un 8,3%, es posible evitar la repurificación y retratamiento de 50 partes de disolvente de un total de 125 partes del mismo. En otras palabras, un 40% del disolvente total usado en el procedimiento no necesita repurificarse. Se comprenderá que ésto es un ejemplo ilustrativo y los ensayos indican que las ventajas de la invención se obtienen cuando la concentración de 1,3-butadieno es tan baja como del 5% y tan elevada como del 50%.

5. Las ventajas del descenso de la concentración del monómero en el disolvente al pasar los materiales al tren de reactores consisten en conseguir unas propiedades de transferencia de calor muy superiores respecto al uso de concentraciones más elevadas de monómero, con el resultado de unos menores problemas en el mantenimiento de la temperatura de reacción en los reactores. Además, se proporciona una mayor masa, que limita la elevación de temperatura debida al calor de reacción. La evaporación de una cantidad sustancial del disolvente inmediatamente después del último reactor causa el reciclo de una cantidad sustancial del disolvente sin exponer éste a los materiales normales consumidores de catalizador que el disolvente absorbe al pasar a través de una operación normal de desolventización y acabado. Se ha observado también que del 50 al 70% del modificador 1,2-butadieno que no reacciona se recicla junto con el hexano reciclado, de manera que el 1,2-butadieno que forma parte de la reacción se mantiene en condición extremadamente pura, a diferencia del 1,2-butadieno normalmente adquirido. El modificador a que se ha hecho referencia se pierde por otra parte al descargarse con las fracciones C₄ en el proceso de recuperación de disolvente.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Se ha observado también que aproximadamente del 10 al 30% de las impurezas más ligeras que el disolvente y un gran porcentaje de las impurezas más pesadas que éste descargan del tanque de evaporación por vacío en la solución polímera, de manera que se establece un estado de equilibrio en el tren de reactor-tanque de evaporación por vacío de todos aquellos materiales, lo cual es altamente deseable.
- 5.
- En la polimerización de 1,3-butadieno, es preferible que la concentración de éste en el disolvente sea del orden del 15 al 30%, encontrándose el disolvente en una proporción del 70 al 85%; sin embargo, es técnicamente factible que el butadieno presente una proporción del 5 al 50% y el disolvente del 50 al 95%. En lo que respecta a la concentración del polímero que se retira del fondo de tanque de evaporación por vacío, es preferible que la concentración polímera no sea superior al 30% ni inferior al 15%; sin embargo, estos valores son sólo preferidos y pueden ser mucho más amplios.
- 10.
- 15.
- 20.
- Los catalizadores de litio utilizables en la presente invención son los enumerados para la polimerización de butadieno e isopreno en las patentes británicas Nos. 813.198; 817.693 y 817.695. Estas tres patentes, así como la británica nº 972.258, citan disolventes adecuados de polimerización. El disolvente preferido es el hexano comercial. Las enseñanzas de las cuatro patentes británicas antes mencionadas se incorporan aquí como referencias.
- 25.
- El mismo procedimiento y equipo son utilizables en la polimerización en solución de butadieno y estireno, siendo también utilizables esencialmente los
- 30.



mismos catalizadores y disolventes anteriormente expuestos. Es preferible en la polimerización de butadieno y estireno que la cantidad de disolvente sea del orden del 70 al 85% y la de butadieno del 60 al 95% del monómero total, va-

5. riando preferiblemente la del estireno entre el 5 y el 40% del monómero total. La copolimerización de butadieno y estireno con un catalizador del tipo de litio se expone en las patentes británicas Nos. 817.693 y 994.726 y en la solicitud de patente estadounidense n° 583.815, depositada el 3 de octubre de 1966, incorporándose aquí como referencia las enseñanzas de estas dos patentes y de la citada solicitud.

10. La presente invención se relaciona también con la copolimerización de butadieno e isopreno, así como con la de butadieno, isopreno y estireno. En la copolimerización de butadieno e isopreno, cualquiera de los monómeros puede encontrarse en unas proporciones del 5 al 95% del monómero total y el disolvente preferiblemente entre el 70 y el 85%. La copolimerización de isopreno y butadieno se expone en la patente británica n° 817.695. Las enseñanzas de esta patente se incorporan aquí como referencias. En la copolimerización de butadieno, isopreno y estireno, éste último no se encontrará preferiblemente en unas proporciones superiores al 40% del monómero total y el porcentaje restante puede dividirse en cualquier proporción entre el butadieno y el isopreno. El disolvente en este caso tendrá unas proporciones del 70 al 85%.

15. Para copolímeros destinados a fines especiales, la proporción de monómeros puede variarse entre el 5 y el 20. 95% y entre el 95 y el 5%. Los copolímeros de muy elevado



JUL 1968

contenido en estireno son útiles para el ensolado de calzado y los copolímeros de muy elevado contenido en isopreno son útiles en aplicaciones a bajas temperaturas.

5. En cada una de las reacciones de polimerización anteriormente mencionadas se mantienen las mismas operaciones y procedimiento general a fin de poner en práctica la presente invención. En otras palabras, el monómero o monómeros, disolvente y catalizador se introducen en el
10. reactor y el exceso de disolvente suficiente para reducir la concentración de polímero es evaporado por vacío por la parte superior del tanque de evaporación y reciclado a través del condensador al lado del equipo correspondiente a la alimentación cruda. Las mismas ventajas derivan del
15. uso de este procedimiento y equipo en la copolimerización de butadieno e isopreno, así como de butadieno, estireno e isopreno, en el sentido de que la temperatura de reacción es mucho más fácilmente controlada y el disolvente reciclado no ha de someterse a las impurezas consumidoras de
20. catalizador inherentes a los procedimientos de separación normales. La presente invención está también peculiarmente adaptada para su uso en reacciones de polimerización que incluyen butadieno y avanzan hasta una elevada conversión de monómero, tal como del 95% y porcentajes superiores.
25. Las condiciones generales de reacción y los diversos materiales utilizables en estas reacciones se exponen en la solicitud de patente y en las patentes antes mencionadas con suficiente claridad para permitir a un experto en el arte practicar la invención, de acuerdo con la
30. presente descripción, incorporándose aquí como referencia



las descripciones de las citadas patentes y solicitud. En todas las reacciones enumeradas y expuestas anteriormente existe la ventaja de efectuar la reacción en solución con una baja concentración de monómero en el disolvente para conseguir una buena transferencia de calor y

5. unas buenas propiedades del polímero, sin el requisito de un gran equipo de repurificación del disolvente. La ventaja adicional se consigue en el sentido de que el disolvente reciclado no es contaminado con impurezas consumidoras de catalizador y en el caso de butadieno, en el que se encuentra presente el modificador 1,2-butadieno, se recicla un gran porcentaje de este modificador. Resultará también evidente para los expertos en el arte que se consiguen igualmente todas las demás ventajas anteriormente indicadas.
- 10.
- 15.

Aunque esta invención ha sido descrita en su forma y práctica preferidas con cierto grado de detalle, se comprende que la presente descripción de la mejor práctica de la misma se ha hecho sólo a modo de ejemplo y que puede recurrirse a numerosos cambios en los detalles de construcción y combinación y disposición de partes y operaciones, sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención, tal como más adelante se reivindica.

NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se
30. hace constar que el invento corresponde a una solicitud

24 JUL.



de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 25 de julio de 1967, nº Ser. 655.929; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento continuo de polimerización en solución de un material monómero; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1.- Procedimiento continuo de polimerización en solución de un material monómero que comprende 1,3-butadieno ó 1,3-butadieno combinado con isopreno y/o estireno, caracterizado porque comprende introducir continuamente dicho material, un catalizador de litio, 1,2-butadieno como modificador y un disolvente inerte, por lo menos en un reactor en el que tiene lugar la polimerización de dicho material, transferir el material polimerizado, disolvente y modificador sin reaccionar directamente a medios destinados a vaporizar material volátil, en los que se vaporiza en cabeza una cantidad de disolvente y modificador, condensar dichos disolvente y modificador y reciclar los mismos por lo menos a dicho reactor con la introducción continua del referido material monómero, y separar el citado material polimerizado de dicho disolvente, de los aludidos medios de vaporización.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente inerte es hexano y/o pentano.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador de litio es butílitio.



4.- Procedimiento continuo de polimerización en solución de un material monómero; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

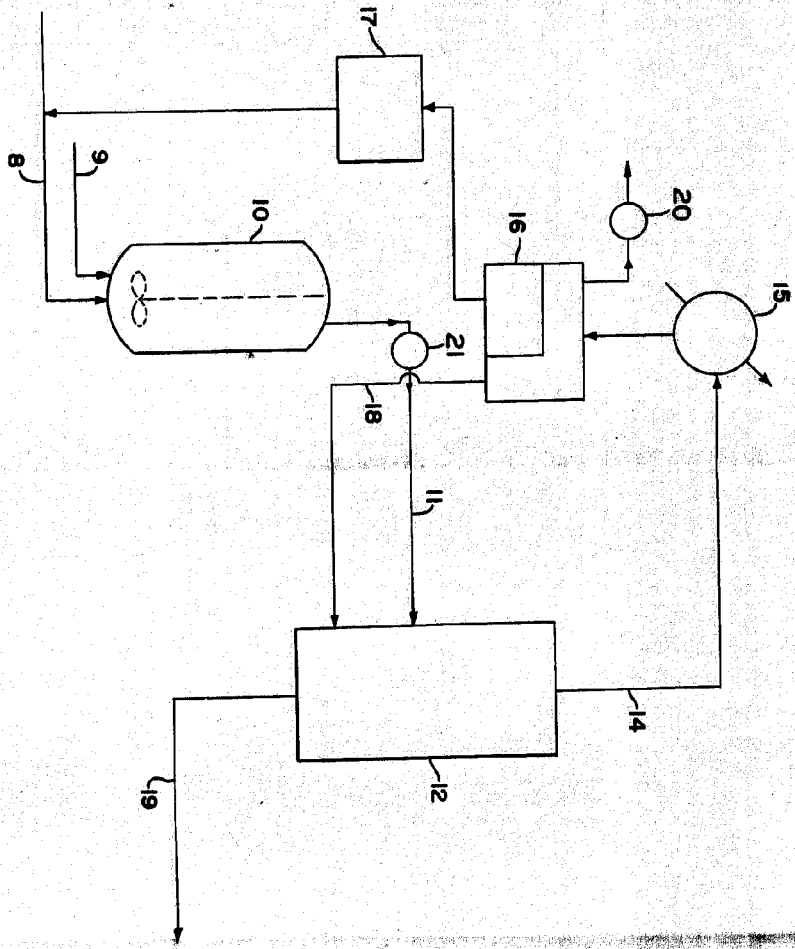
5. Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 JUL 1968

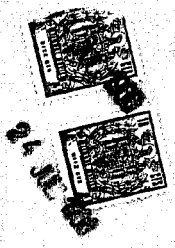
THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY

J. GONZALEZ ACEBO Y MODU
C. P. Madrid: F. Hernández Ruiz



HOLA UNICA

356459



ES ME

24 ML 403
MODEL
P. 44