

cuando se usa un catalizador que comprende un compuesto de níquel, un hidruro de litio-aluminio o un compuesto orgánico metálico, y un fluoruro de boro o hidrógeno para la polimerización de 1,3-butadieno. La formación de gel sobre las paredes del reactor limita la transmisión de calor y requiere unas frecuentes interrupciones del funcionamiento y limpieza del reactor. El gel puede taponar los conductos del producto y obligar a una parada inmediata de la instalación. Asimismo, el gel es indeseable en el producto polímero, porque su presencia crea dificultades para la obtención de un polímero homogéneo adecuado para mezcla, requiriendo su eliminación el empleo de un equipo especial.

En el pasado, ha sido práctica corriente la de ejecutar tales procedimientos de polimerización, de la manera descrita anteriormente, en una batería de varios reactores. Las cantidades de gel que tienden a producirse en el primer reactor son grandes, mientras que son menores en cada uno de los reactores sucesivos. El primer reactor revela también el mayor porcentaje de conversión de monómero en polímero, habiéndose pensado que ésta era la razón de la gran cantidad de gel formada.

Se ha descubierto ahora que, si se mantiene en un solo reactor continuo una elevada relación ponderal entre el polímero y el monómero, la cantidad de gel que se forma es insignificante. Puede obtenerse una elevada conversión de monómero con una insignificante formación de gel empleando un solo reactor continuo que trabaje, en condiciones constantes de estado, con una elevada relación entre el polímero y el monómero.

Para describir más completamente la presente inven-

ción, se hará ahora referencia al dibujo.

40 Butadieno y ciclohexano son medidos y bombeados
contínuamente por la tubería (11). Se miden y se bombean por
la tubería (12) en el dispositivo de mezcla preliminar (13)
componentes de catalizador de estearato de níquel (NiSt),
trietilaluminio (TEA), ciclohexano de dilución y una parte
45 del butadieno, por ejemplo aproximadamente 1 por ciento en
peso del butadieno total. Después de su salida del disposi-
tivo de mezcla preliminar por la tubería (14), se combina el
catalizador con el butadieno y el ciclohexano en la tubería
(11) y se conduce al reactor (15) por la tubería (16). Por
50 la tubería (18) se alimenta a la camisa de enfriamiento del
reactor propano de refrigeración y se saca por la tubería
(19). La mezcla del reactor es agitada por el agitador rotato-
rio (20) mediante el motor (27). Se mide eterato etílico de
trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) y se bombea en el reactor (15)
55 por la tubería (22). El control (23) de nivel del líquido del
reactor mide la altura del líquido contenido en el reactor
(15) y transmite una señal a las válvulas (25 y 26) por la
tubería (24). Cuando el control (23) indica que el nivel en
el reactor (15) es superior a un valor determinado, la válvu-
60 la (25) se cierra ligeramente y la válvula (26) se abre ligera-
mente, dejando que por la tubería (27) pase más solución de
polímero. Un producto antioxidante y agua son medidos y bom-
beados por la tubería (28) y combinados con el polímero en la
tubería (27). La mezcla resultante es bombeada por la tubería
65 (29) por la bomba (30) a la tubería (31), donde entra en el
empalme (32) en forma de T, desde el cual una parte es devuel-
ta al ciclo por la válvula (25) y vuelve a la tubería (27),
mientras que la parte restante pasa por la válvula (26) al al

macenamiento de solución de goma, dependiendo la magnitud
70 de cada parte de las posiciones de las válvulas (25 y 26),
reguladas por el control (23).

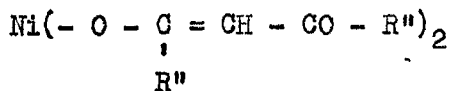
El catalizador usado en el procedimiento de poli-
merización de butadieno se forma al mezclar materiales que
comprenden (1) un componente de níquel, (2) un hidruro de
75 litio-aluminio o un componente organometálico y (3) trifluo-
ruro de boro, eterato de trifluoruro de boro o fluoruro de
hidrógeno.

Los compuestos organometálicos y los hidruros de
litio-aluminio que pueden ser usados en el procedimiento de
80 la invención son compuestos de la fórmula R_mAlCl_n , $LiAlH_xR_{(4-x)}$
o R_yM , donde R es un radical alifático saturado, cicloalifá-
tico saturado o aromático, o combinaciones de los mismos que
contienen de 1 a 20 átomos de carbono, m y n son enteros de
1 o 2 tales que $m + n = 3$, x es un entero comprendido entre
0 y 4, M es litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio,
35 magnesio, cinc, cadmio, aluminio, galio o indio e y es un
entero igual a la valencia del metal. Pueden usarse mezclas
de los compuestos organometálicos anteriores. Los compuestos
organometálicos preferidos comprenden los compuestos de
90 trialquilaluminio y los compuestos tetraalquílicos de litioalu-
minio.

Son ejemplos de adecuados compuestos organometáli-
cos el trimetilaluminio, trietilaluminio, trisobutilaluminio,
tri-n-eicosilaluminio, trifenilaluminio, sesquicloruro de
95 metilaluminio, sesquihaluro de etilaluminio, dihidruro dime-
tílico de litio-aluminio, trihidruro butílico de litio-alu-
minio, hidruro tri-n-decílico de litioaluminio, trihidruro
n-eicosílico de litioaluminio, tetraetilo de litioaluminio,

100 tetrabutilo de litioaluminio, N-butil-litio, dicloruro de
 4-tolilaluminio, cloruro de difenilaluminio, 2-naftil-litio,
 dietilmagnesio, difenilmagnesio, trimetilgalio, dietilfenil
 galio, tribencilgalio, potasio 4-metilciclohexílico, bencil-
 litio, n-eicosil-litio, sodio fenílico, potasio ciclohexílico,
 isobutilrubidio, n-nonilcesio, dietilberilio, difenilberilio,
 105 dietilcinc, dicitlopentilcinc, dian-propil-cadmio, dibencil
 cadmio, trimetilindio, trifenilindio, y similares.

El componente de níquel usado en la presente inven-
 ción, puede ser níquel metálico de gran superficie para su pe
 so, o un compuesto reducible de níquel. Cuando se usa níquel
 110 metálico, debería estar en forma de coloide, polvo fino o
 sólido poroso como el níquel reducido adherido a soportes,
 o níquel del tipo Raney. Los compuestos de níquel usados en
 la presente invención son los compuestos de níquel capaces de
 ser reducidos por los compuestos organometálicos descritos an
 115 teriormente. En la reacción de reducción deseada, el níquel
 es reducido a un estado de valencia inferior. Se ejecuta la
 reducción deseada poniendo en contacto el compuesto de níquel
 con el compuesto organometálico descrito anteriormente o
 hidruro de liti-aluminio. Son adecuados compuestos de níquel
 120 reducible el óxido de níquel, las sales de níquel de ácidos
 inorgánicos y orgánicos, las sales de níquel de beta-dicetonas
 de la fórmula



125 donde R'' es un radical alifático saturado, cicloalifático
 saturado o aromático o una combinación de los mismos que con-
 tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y compuestos complejos co-

361046




130 mo el níquel dicitopentadienílico, el tetracarbonilo de níquel y el complejo de níquel con el éster etílico de ácido acetoacético. Son ejemplos de adecuadas sales de níquel las sales de níquel de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquímico, ácido 135 ciclobutanocarboxílico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico y ácido 2-naftoico. Son ejemplos de adecuadas sales de níquel de las beta-dicetonas las sales de níquel de 2,4-pentanodiona (acetil-acetona), 3,5-heptanodiona, 1,5-diciclopentil-2,4-pentanodiona, y similares. Pueden usarse mezclas de los anteriores componentes de níquel.

140 Los componentes de níquel que pueden ser reducidos con el hidruro de litio-aluminio o con los compuestos organometálicos son preferidos para el procedimiento de la presente invención.

145 Cae dentro del alcance de la presente invención utilizar compuestos de níquel aplicados a varios soportes, como tierra de diatomeas, sílice-alúmina, sílice, alúmina, titania, circonia, caolín, resinas intercambiadoras de iones, y similares. El níquel metálico o el compuesto de níquel reducible, como los óxidos de níquel y similares, pueden ser aplicados a los soportes mencionados anteriormente.

150 El compuesto de fluoruro utilizado según la presente invención es elegido en el grupo constituido por trifluoruro de boro, trifluoruro de boro complejado con un éter con 1 a 20 átomos de carbono por molécula, y fluoruro de hidrógeno.

Para la preparación de las composiciones de catalizador, se mezclan primero en el disolvente el componente de

301046²⁰

160 níquel y el hidruro de litio-aluminio o compuesto órganome
tálico. Se mantiene la mezcla a una temperatura comprendida
entre 0° y 77° C. durante un tiempo suficiente para que los
165 materiales puedan reaccionar. El tiempo de reacción depende
de la temperatura y está comprendido generalmente entre 1
minuto y 50 horas. Preferiblemente, esta reacción es conduci-
da en presencia de una parte del monómero destinado a ser
usado en la polimerización. Si se añade una pequeña cantidad
de butadieno a esta fase de mezcla preliminar del catalizador
el nivel de conversión es más estable y resulta más fácil
controlar la relación entre el polímero y el monómero en el
reactor de polimerización. Ordinariamente, se añade a dicha
170 fase de mezcla preliminar un 0,1 a 5% en peso aproximadamen-
te, y preferiblemente 1% en peso aproximadamente del butadie-
no total. El tercer componente del sistema catalizador es
cargado preferiblemente en la polimerización en forma de in-
grediente separado, pero puede ser combinado con los otros
175 componentes de catalizador en una fase de mezcla preliminar.

La relación molar entre el componente de níquel y
el hidruro de litio-aluminio o el compuesto órganometálico
está comprendida entre aproximadamente 0,05 : 1 y 1 : 1, y
preferiblemente entre 0,1 : 1 y 0,5 : 1. La relación molar
180 entre el fluoruro de hidrógeno o compuesto de boro y el hidru-
ro de litio-aluminio o el compuesto órganometálico está com-
prendida entre aproximadamente 0,5 : 1 y 5 : 1, y preferible-
mente entre 1 : 1 y 4 : 1.

185 Generalmente, la polimerización es ejecutada en pre-
sencia de un diluyente hidrocarbonado. Son ejemplos de dilu-
yentes adecuados los hidrocarburos parafínicos, cicloparafíni
cos y aromáticos como el n-pentano, n-hexano, isooctano, ciclo

361046



hexano, benceno, tolueno, y similares, y mezclas de los mismos.

190 La temperatura de polimerización está comprendida generalmente entre -18° y $+121^{\circ}$ C., y preferiblemente entre 38° y 93° C.

195 La relación ponderal entre el ciclohexano y el butadieno está comprendida generalmente entre 1 : 1 y 10 : 1, y preferiblemente entre 2 : 1 y 8 : 1. La relación entre el catalizador y el monómero se basa, corrientemente, en el componente de níquel y está comprendida generalmente entre 0,01 y 1, y preferiblemente entre 0,04 y 0,5 milimoles (átomos miligramo en el caso de níquel metálico) de componente de níquel cada 100 gramos de monómero.

200 La polimerización es ejecutada en un reactor único. El reactor debería ser conducido de modo que trabajase con cuando menos 9, y preferiblemente cuando menos 19, partes en peso de polímero por parte en peso de monómero. Este método de funcionamiento no sólo mantiene sobre un valor mínimo la formación de gel, sino que también permite la producción de polímero soluble de una uniforme distribución de peso molecular.

205 Se concluye la polimerización mediante la adición de un interruptor de reacción y/o de agua, o por cualquier otro procedimiento conocido en la especialidad. El polímero así tratado es separado entonces y secado por medios clásicos.

210 Las ventajas de la invención son ilustradas ulteriormente por el ejemplo siguiente. Dicho ejemplo no debería ser considerado como una indebida limitación del alcance de la invención.

Los valores de viscosidad Mooney fueron estableci-

361046




220 dos por el procedimiento ASTM D-1646-63. La fluencia en frío
fué medida sometiendo la goma a extrusión por un orificio de
6,3 mm a una presión de 936 mm Hg y a una temperatura de 50°
C. Después de dejar transcurrir 10 minutos para alcanzar el
estado permanente, se midió la velocidad de extrusión y se
registró en miligramos por minuto.

E J E M P L O

225 Se empleó un reactor de 57 litros, equipado con un
sistema agitador de doble espiral para soluciones viscosas.
El sistema agitador comprendía una cinta helicoidal exterior
que pasaba aproximadamente a 1,3 cms, de la pared del reactor
y otra cinta helicoidal similar, pero más pequeña, que gira-
230 ba en el centro del reactor. El calor de la reacción era eli-
minado por la circulación de un refrigerante, como por ejem-
plo propano, por una camisa que rodeaba el reactor. Como se
muestra en el dibujo, todo el trietilaluminio (TEA) y el
estearato de níquel (NiSt) fueron mezclados preliminarmente
235 con 1% del butadieno total y con una pequeña cantidad del
disolvente ciclohexano en un pequeño dispositivo de contacto
de mezcla preliminar, de una capacidad de 2000 cm³. Las con-
diciones medias de reacción en estado permanente, durante un
período de 5 días de funcionamiento continuo, fueron las si-
240 guientes:

==.==.==.==.==

361046 

RECETA

Partes en peso

	Ciclohexano	400
	Butadieno	101
245	Estearato de níquel	0,060
	Trietilaluminio	0,547
	Eterato de trifluoruro de boro	0,218
	Relación molar del catalizador:	
	BF_3Et_2O/N :estearato/TEA	3,2/0,2/1
250	Temperatura del mezclador preliminar	29 ^o C.
	Temperatura del reactor	52 ^o C.
	Presión del reactor	7,8 atm.abs.
	Tiempo de permanencia en el reactor	3 horas
255	Tiempo de permanencia en el dispositivo de mezcla preliminar	5 minutos
	Transformación, % en peso	97
	Viscosidad Mooney, ML-4	56
	Fluencia en frío, mg/min.	0,13
	Contenido cis, % en peso	97

260 Cuando el único reactor continuo adoptó condiciones de estado permanente, la relación ponderal entre el polímero y el monómero era de aproximadamente 23. El valor de viscosidad Mooney (ML-4) de la goma era de 56 y la fluencia en frío medida era de 0,10 mg/min.

255 Después de una semana de funcionamiento, las paredes del reactor y el agitador estaban libres de gel, lo que no se había observado en una batería de tres reactores. En una tanda comparable con empleo de una batería de tres reactores, con un tiempo de permanencia total de tres horas y con una transformación final del 95%, pero con una relación entre el polímero y el monómero, en el primer reactor, inferior a 9:1, se formó una gran cantidad de gel en el primer reactor, y cantidades inferiores en los reactores segundo y tercero.

270 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utili

361046



zadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan, en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a continuación las siguientes particularidades características, - sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

1).- Procedimiento de polimerización de 1,3-butadieno con un catalizador que se forma al mezclar materiales que comprenden (1) un componente de níquel; (2) hidruro de litio-aluminio o un compuesto organometálico, y (3) trifluoruro de boro, eterato de trifloruro de boro o fluoruro de hidrógeno, caracterizado por las fases de ejecución de dicha polimerización en una sola zona continua de polimerización, mantenida en condiciones de estado permanente, y de mantenimiento en dicha zona de la relación ponderal entre el polímero de butadieno y el monómero de butadieno sobre cuando menos 9:1.



2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ser de cuando menos 19:1 dicha relación ponderal.

305 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2) caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción en dicha zona única y continua de reacción es agitada mecánicamente y enfriada por intercambio térmico indirecto.

310 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que la relación molar entre dicho componente de níquel y el hidruro de litio-aluminio o compuesto organometálico está comprendida entre 0,05 : 1 y 1 : 1, y de que la relación molar entre dicho trifluoruro de boro, eterato de trifluoruro de boro o fluoruro de hidrógeno y dicho hidruro de litio-aluminio o
315 compuesto organometálico está comprendida entre 0,5 : 1 y 5 : 1.

5). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que la cantidad de catalizador cargada es de 0,01 a 1 milimoles de componente de níquel cada
320 100 gramos de monómero de butadieno cargado.

6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción está comprendida entre -18° y +121° C.

325 7). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de formarse una mezcla preliminar de catalizador mezclando dicho componente de níquel y dicho hidruro de litio-aluminio o compuesto organometálico con cuando menos una parte del diluyente de
330 polimerización y aproximadamente 1% en peso del butadieno total, antes de la introducción en el reactor de dicho componente de níquel y de dicho hidruro de litio-aluminio o compuesto organometálico.



335 8). Procedimiento según la reivindicación 7), caracterizado por el hecho de que dicha mezcla preliminar es mantenida a una temperatura comprendida entre 0^o y 77^o C. durante un período comprendido entre 1 minuto y 50 horas antes de su introducción en la polimerización.

340 9). Procedimiento según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de que el diluyente es ciclohexano y la relación ponderal entre dicho diluyente y dicho monómero de butadieno está comprendida entre 1 : 1 y 10 : 1.

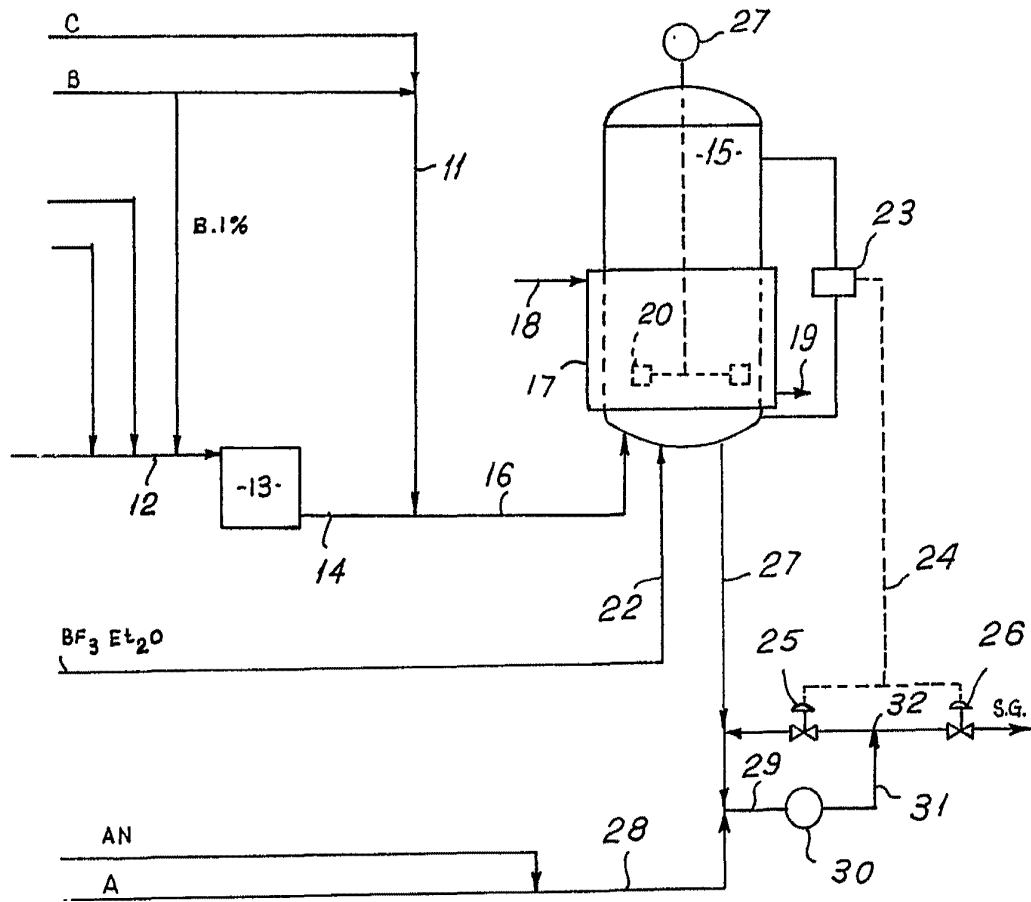
345 10). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el catalizador es formado partiendo de estearato de níquel, trietilaluminio y eterato etílico de trifluoruro de boro.

11). "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE GEL EN EL TRATAMIENTO DE CIS-POLIBUTADIENO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 689.534 de fecha 11 de Diciembre de 1.967.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujos que se acompaña.

MADRID, - 4 DIC. 1968
P. A.

Modesto Polo
P. P.



Madrid. - 4 DIC. 1968

Medina Pila
P. I. U.

ESCALA VARIABLE.