

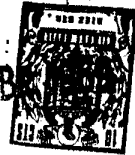
366440

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
COMUNICACION, P. C.
CLAS. C-08
SUBCLASE E

Le A 11 440-Sp.

25 AB



## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento continuo para la preparación de copolímeros  
bloque.

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Los copolímeros segmento o bloque se caracterizan en su estructura molecular porque como mínimo un comonomero se presenta en forma de un segmento o bloque de homopolímero largo en el copolímero. Las propiedades del producto de un copolímero seg-

5.

5.      mento de este tipo son distintas a la de un copolí-  
mero estadístico con igual proporción de monómero. Si  
se parte de 1,3-dienos y vinyl-aromatos, especialmente  
de 1,3-butadieno y estireno, entonces ambos tipos de  
copolímero son conocidos, habiendo alcanzado también  
interés comercial.

10.      La preparación de los copolímeros bloque  
partiendo de 1,3-dienos y vinyl-aromatos, especial-  
mente de 1,3-butadieno y estireno, ya es conocida y  
está descrita, por ejemplo, en la patente británica  
888 624. En este caso se parte de una solución de am-  
bos monómeros en un hidrocarburo no polar, aromático  
o cicloalifático, inerte a los compuestos orgánicos  
de litio, y la polimerización se inicia a temperaturas  
15.      superiores a 40°C con un compuesto orgánico de litio  
monofuncional. La polimerización se desarrolla demos-  
trablemente en dos etapas de polimerización subsi-  
guientes: en la primera etapa de polimerización se  
forma con toda la 1,3-diolefina y reducidas partes  
20.      del vinyl-aromato, un segmento de polímero con extre-  
mo de cadena "vivo" sobre el cual crece, en la segun-  
da etapa de polimerización, un segmento de polímero  
del restante vinyl-aromato. Mientras que al realizar-  
se la reacción para la síntesis del segmento en forma  
25.      discontinua es inevitable la separación necesaria de  
las etapas de polimerización ésta se ha de provocar,  
al efectuar la reacción en forma continua, mediante  
medidas técnicas de procedimiento muy costosas y que  
30.      tienen por meta reducir extremadamente el tiempo de  
residencia; en caso contrario se forma un copolímero

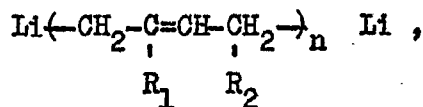
estadístico.

- Se ha descubierto ahora que en un tornillo sin fin, de dos o de varios árboles, autolimpiador, se puede realizar con facilidad la copolimerización de segmento arriba descrita, también bajo condiciones de reacción continuas. Además la construcción de una máquina de tornillo sin-fin de este tipo, permite una polimerización en masa o sin disolvente.
- 5.
- Los tornillos sin-fin de dos o de varios árboles, autolimpiadores, en el sentido de la presente invención, se han descrito en las patentes alemanas 813 154, 862 668 y en la patente US-940 109.
- 10.
- Se trata aquí en principio de extrusoras de tornillo sin-fin que poseen dos o más árboles de impulsión cuyos filetes engranan entre sí. Los árboles giran preferentemente en el mismo sentido. El diámetro de los árboles y el paso son generalmente constantes en toda la longitud del árbol. En casos especiales, por ejemplo, en los casos en que se presente una fuerte variación de volumen del material de reacción o para la formación de zonas de presión, puede ser distinto el paso de los tornillos. Cuando se precise de una mezcla intensa se pueden dotar también cortas zonas del árbol de discos amasadores. La carcasa exterior estará lo más estrechamente ajustada a los árboles, (véase la figura 3). Para un material suficientemente viscoso son estas medidas de acción de transporte forzoso y se autolimpian; por esta razón el material de reacción tiene, en las máquinas de extrusión, un espectro de residencia definido, muy
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- estrecho. La disposición actúa por lo tanto prácticamente de manera que todo el recinto de reacción, por el que ha de pasar un material transportado a través de la máquina, está subdividido en un gran número de zonas individuales agitadas.
5. Las extrusionadoras de un solo árbol y las extrusionadoras de varios árboles cuyos filetes no engranan entre sí, no son de impulsión forzada ni autolimpiadoras y por lo tanto no garantizan un espectro de tiempo de residencia definido; no son pues adecuadas como extrusionadores de tornillo sin-fin para fines de polimerización.
10. El objeto de la invención es un procedimiento para la copolimerización en bloque, en ausencia de disolvente, en forma continua, de 1,3-diolefinas y vinil-aromatos en extrusionadoras de polimerización de dos o más árboles, autolimpiadoras, con compuestos orgánicos de litio como iniciador.
15. 1,3-diolefinas adecuadas son, por ejemplo, el butadieno-1,3- isopreno, piperileno. Adecuados vinil-aromatos son, por ejemplo, estireno, 3-metilestireno, 3-etilestireno, 1-vinilnaftalina, 2-vinilnaftalina, divinilbenceno. Por lo general se componen las combinaciones de monómero adecuadas de una 1,3-diolefina y de un vinilaromato. Naturalmente se pueden combinar también mezclas de 1,3-diolefinas con un vinilaromato o mezclas de vinilaromatos con una 1,3-diolefina o mezclas de ambas clases. Una combinación de monómeros preferentes es 1,3-butadieno y estireno.
20. Naturalmente se deben secar los monómeros
- 25.
- 30.

- o sus mezclas, de manera que el contenido en agua de la mezcla de monómeros se encuentre por debajo de 20 ppm, preferentemente por debajo de 10 ppm. Esto se logra en forma conocida por vía absortiva o azeotrópica. Se debe prestar atención a que, además del agua, se eliminen también otras sustancias proton-activas o sustancias que reaccionan con los compuestos orgánicos de litio, especialmente los  $\alpha$ -acetilenos en el componente dieno.
- 5.
10. Los compuestos orgánicos de litio, adecuados como iniciadores, corresponden a la fórmula general  $R(Li)_x$ , en la que R significa un resto alifático, cicloalifático o aromático así como un resto alifático una o varias veces insaturado de la valencia x, siendo x un número entero de 1-4. Como ejemplos sean mencionados: metil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec.butil-litio, n-decil-litio, ciclohexil-litio, fenil-litio, naftil-litio, 4-fenilbutil-litio, 4-butilciclohexil-litio; 1,4-dilitiobutano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,2-dilitio-1,2-difenil-etano, 1,4-dilitiobuteno-2,  $\alpha, \omega$ -dilitio-oligo-1,3-dienos de fórmula general
- 15.
- 20.

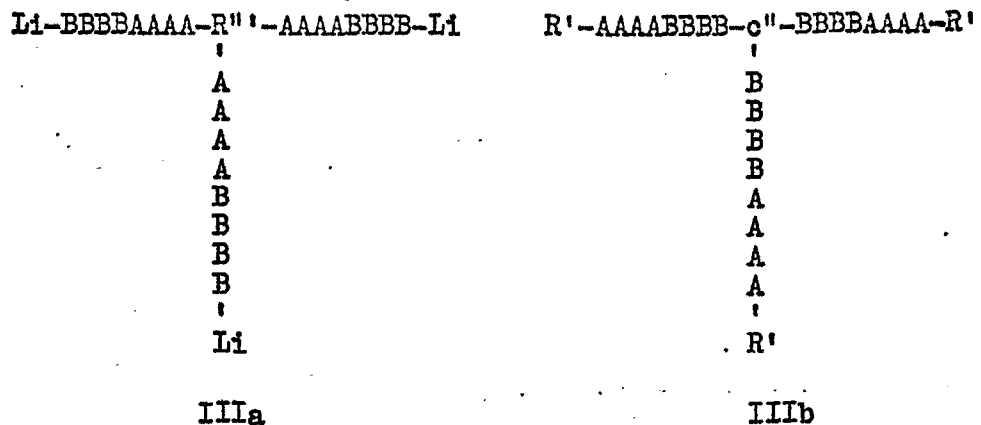
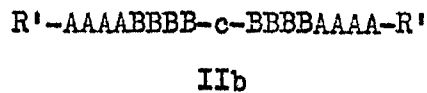
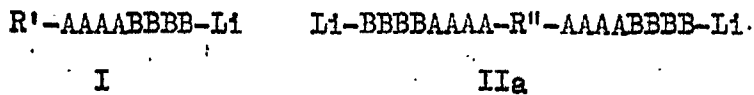


- en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan H o  $R_1$  es H cuando  $R_2$  es  $\text{CH}_3$ , o viceversa; 1,2,5-trilitionaftalina, 1,5,10,20-tetralitioeicosano y otros. La cantidad del iniciador orgánico de litio puede variar, según la proporción de los monómeros y las impurezas en la mezcla de reacción y según el tamaño de molécula deseado en el copolí-
- 25.



mero, entre 0,05 y 5 miliequivalentes de Li/100 g de mezcla de monómeros.

- Al seleccionar el iniciador de litio importa además de la solubilidad y la capacidad de reacción,
5. también la secuencia de segmentos deseada en el copolímero. Si AAAA es el segmento de polímero constituido principalmente de 1,3-diolefinas, BBBB el segmento de polímero de los aromatos de vinilo y son  $R^nLi_n$  los iniciadores orgánicos de litio de funcionalidad n (n significa aquí la valencia de los restos R y el número de átomos de Li y es preferentemente 1 - 4) entonces se obtienen con un iniciador monofuncional ( $R^1Li$ ) copolímeros bloque de fórmula I, con un iniciador bifuncional ( $R''Li_2$ ) aquellos de fórmula IIa, con un iniciador trifuncional ( $R'''Li_3$ ) aquellos de fórmula III, etc.
- 10.
- 15.





Si se quiere lograr una inversión de la secuencia del segmento según las fórmulas IIb y IIIb, entonces se copulan varios copolímeros bloque de fórmula I con un agente de copulación bi- o polifuncional (c, c') (véase abajo). La inversión de la secuencia del segmento se puede lograr también mediante medidas de procedimiento según se explica mas abajo.

- 5.
- El modo de trabajo del procedimiento de la presente invención se explica a base de la figura 1.
- 10.
- En un mezclador previo 1 (refrigerable) se prepara la mezcla de reacción de la 1,3-diolefina  $M_1$ , el vinil-aromato  $M_2$ , en caso dado uno o varios monómeros ulteriores  $M_x$  y el iniciador I. Con una bomba de dosificación P se dosifica la mezcla de reacción en una extrusionadora de dos árboles autolimpiadora 2. (La letra P significa en todas las figuras la bomba). Las revoluciones de los árboles de tornillo sin-fin se han seleccionado de manera que el avance corresponda aproximadamente al volumen de la mezcla de reacción alimentado. La temperatura de reacción en el tornillo sin-fin se encuentra entre 50° y 150°C y se gradua y regula a través de una camisa de calefacción o de refrigeración 3, que puede estar subdividido en varias zonas, mediante un agente de refrigeración o de calefacción. La temperatura en el recinto de reacción se controla a través de varios termopalpadores (por ejemplo, termómetros de resistencia). La figura 3 muestra la sección de una extrusionadora autolimpiadora. Significan: 1 el termopalpador, 2 la camisa de calefacción o refrigeración, 3 la carcasa del tornillo sin
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

25 ABR



fin, 4 los dos árboles de tornillo sin-fin. Para  
parar y estabilizar el copolímero se alimenta a tra-  
vés de la tubería 4 (fig. 1) en aproximadamente el  
último cuarto del aparato, una combinación de agente  
5. de parada y estabilización. La reacción transcurre  
por lo general bajo transformación completa. El copo-  
límero caliente se extrusiona a través de una placa  
de toberas y simultáneamente se granula en el granu-  
lador 5; para enfriar se rocía el granulado caliente con  
10. agua. El granulado de superficie húmeda cae sobre el  
canal vibrador 6 y se seca aquí bajo refrigeración.

El rendimiento por unidad de volumen y  
tiempo es muy elevado en el procedimiento según la  
presente invención y asciende por lo general entre 2  
15. y 6 l/l.h; esto corresponde a un tiempo de residencia  
de 30 - 10 minutos.

Naturalmente se puede variar el procedi-  
miento arbitrariamente dentro del alcance de la pre-  
sente invención. Por ejemplo se pueden dosificar tam-  
20. bién los monómeros  $M_1$ ,  $M_2$  y en caso dado  $M_x$  indepen-  
dientemente entre sí, tal y como se muestra en la fi-  
gura 2; en este caso se mezcla el iniciador con uno  
de los componentes monómeros o se dosifica por sepa-  
rado. Otra variante es, como se señala en la figura 2,  
25. dosificar el monómero  $M_2$  en la segunda mitad de la ex-  
trusionadora; esto pudiera ser de interés si se quiere  
invertir la secuencia de segmento diolefina vinil-  
aromato. También debe señalarse la posibilidad de que  
el agente terminador puede tener simultáneamente la  
30. función de un agente de copulación bi- o polifuncional

25 ABR.



que enlaza entre si dos o más extremos de cadena "vivos". Agentes de copulación en este sentido son los compuestos de polivinilo y los compuestos de poli-halógeno, tales como el di- y trivinilbenceno, di-, tri- y tetraclorometano, di- y triclorosilanos, tetracloruro de silicio y otros, así como compuestos de bromo y yodo análogos.

Las propiedades de los copolímeros se pueden influenciar en el procedimiento según la presente invención, además de por la selección de los monómeros, la proporción de los monómeros y la clase del iniciador, también por la temperatura de reacción y el tiempo de residencia.

Por la descripción del procedimiento se puede apreciar la magnitud de las variaciones del procedimiento según la presente invención. Además se señalan las ventajas técnicas y económicas que se obtienen en comparación con la copolimerización de segmento convencional en solución ya simplemente por la supresión de las costosas etapas de procedimiento como son la recuperación del disolvente, secado del disolvente y secado del caucho; por esta razón y por el elemento rendimiento por unidad de volumen-tiempo se obtiene además reducidas necesidades de espacio para la realización del procedimiento según la presente invención.

El procedimiento de la presente invención se explica con mas detalle por los ejemplos siguientes. Las partes indicadas son partes en peso, si no se define otra cosa.

25 ABR.



Ejemplos 1 hasta 3.

- La disposición del ensayo corresponde al esquema en la figura 1. La extrusora de polimerización es una extrusora de tornillo sin-fin de dos árboles, autolimpiadora, de 1 m de longitud.
5. Los tornillos sin-fin son de acero cromado y tienen un diámetro de 32 mm en el exterior y 24 mm en el núcleo; los tornillos sin-fin son de doble filete y tienen un paso de 12 mm. El volumen de reacción libre asciende a 450 cc. En el recipiente de mezcla 1, enfriado con sal-muera, se encuentra una mezcla de
10. 65 partes de 1,3-butadieno, 35 partes de estireno y 0,13 partes de n-butil-litio (2 mMol/100 g de mezcla de monómero). De esta mezcla se alimentan cantidades distintas por unidad de tiempo (véase la tabla 1) a la
15. extrusora de polimerización. (La tabla 1 muestra el correspondiente rendimiento por unidad de volumen/tiempo (RVT) en litro de mezcla de reacción por litro de volumen de reacción y horas y el correspondiente
20. tiempo de residencia (promedio) en minutos (TP) de la mezcla de reacción en el tornillo sin-fin).

El copolímero se para en la extrusora y se estabiliza con un 1% de ácido esteárico o bien 0,5% de ionol, referido al caucho.

25. Los ejemplos de ensayo 1 - 3 y algunos resultados de los ensayos se han resumido en la tabla 1.

25 ABR



T A B L A 1

Ejem plo	Carga ml/h.	RVT l/l.h	TP min	Temp. <sup>1)</sup> °C	Rendi- miento	MI-4 <sup>2)</sup>	Estireno total <sup>3)</sup> %	Estire no blo que <sup>4)</sup> abs.	de % rel.
1	900	2	30	60 - 80	100	48-52	34.2	26.6	78
2	1800	4	15	70 - 90	100	47-50	35.0	25.2	72
3	2700	6	10	70 - 100	100	48-53	34.7	25.4	73

1) Desarrollo de la temperatura en dirección de la corriente del producto.

2) Valor Mooney máximo y mínimo de un período homogéneo.

3) Determinado en luz ultravioleta.

5. 4) Determinado por degradación oxidativa según GB 888 624.

Los ejemplos 1 - 3 muestran que la capacidad de rendimiento de la extrusora aún no se ha alcanzado a pesar del elevado rendimiento por volumen/tiempo de 6 l/h.l, lo que corresponde a un tiempo de residencia de solamente 10 minutos.

10.

Ejemplo 4 -

La disposición del ensayo corresponde a la del ejemplo 1, sin embargo según el esquema de la figura 2, dosificándose el segundo componente monómero (estireno) por separado del primero (butadieno) en la segunda mitad de la extrusora.

15.

En el depósito 1a enfriado con agua de hielo o sal-muera se encuentra una mezcla de 100 partes de isopreno y 0,11 partes de sec.butil-litio (aproximadamente 1,7 mMol/100 g de mezcla de monómeros). En el recipiente 1b se ha preparado estireno seco. Primeramente se dosifica desde el recipiente 1a la solución de isopreno-iniciador en una cantidad de aproxi-

20.

25 ABR.



-12-

- madamente 1430 cc/h en la extrusionadora de polimerización calentada a 60-70°C hasta que por la pieza de tobera sale un polímero de isopreno untuoso, de bajo peso molecular. Después se inicia con una cantidad de unos 595 cc/h la dosificación del estireno. La temperatura después de la alimentación del estireno aumenta espontáneamente a unos 130°C y se mantiene, mediante refrigeración, a unos 120°C. Pocos minutos después de comenzar la dosificación del estireno comienza a salir de la extrusionadora un copolímero sólido que se para y estabiliza como indicado en los ejemplos 1 - 3.

- El RVT asciende bajo estas condiciones a 4,5 l/l.h, lo que corresponde a un tiempo de residencia (TP) de 13 minutos. El valor Mooney del copolímero se encuentra entre 50 y 55. El contenido total de estireno asciende a un 34 - 35%, el contenido en estireno bloque es en promedio de un 25% absoluto o bien un 72-74% relativo.

20.

N O T A

- 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 hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 17 70 261.3 de 25 de abril de 1.968 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo

30.



que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS BLOQUE; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento continuo para la preparación de copolímeros bloque, en ausencia de disolventes, de 1,3-dienos y compuestos vinil-aromáticos con iniciadores orgánicos de litio, caracterizado porque la copolimerización se efectúa en extrusionadoras de dos o más árboles, autolimpiadoras.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el 1,3-dieno es butadieno y el compuesto vinil-aromático es estireno.
15. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el 1,3-dieno es isopreno y el compuesto vinil-aromático es estireno.
20. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción del 1,3-dieno en la mezcla de monómeros asciende a un 50 a un 90% en peso.
25. 5ª - Procedimiento continuo para la preparación de copolímeros bloque, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 ABR. 1969

FARBEN-ABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEJ  
Firmado: F. Hernández Ruiz



25 ABR. 1969

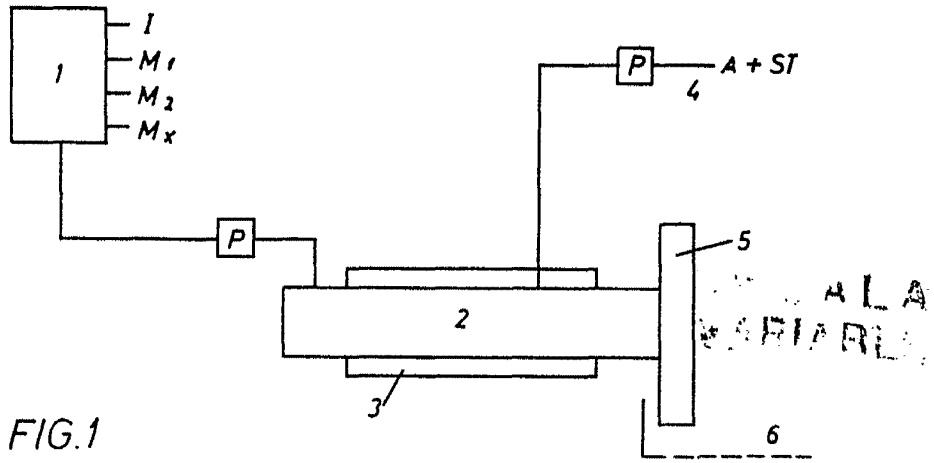


FIG. 1

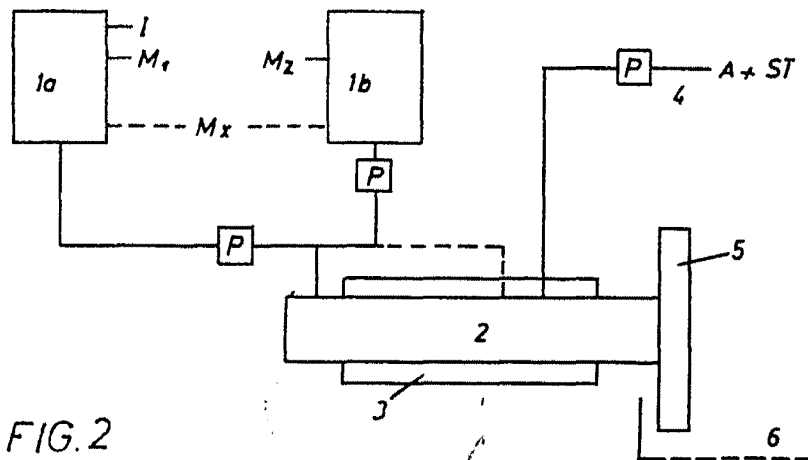
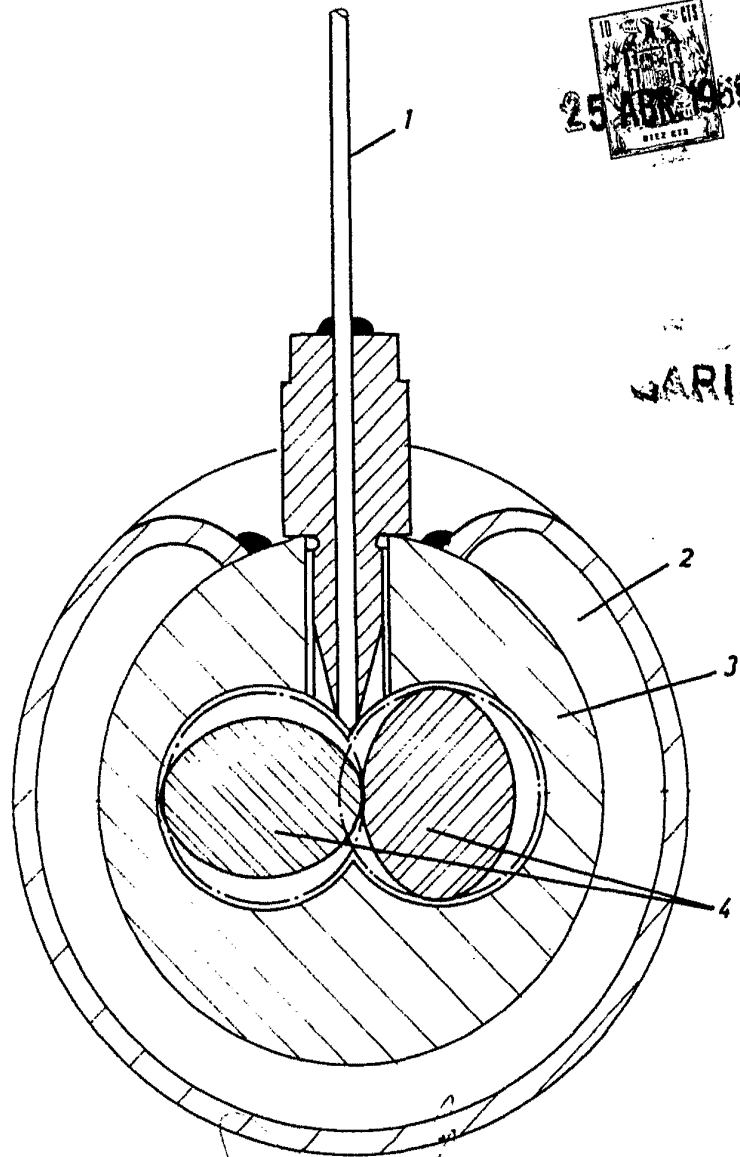


FIG. 2

25 ABR. 1969

ACFO Y MODEI  
Fernando S. Hernández S.A.



25 ABR 1969

ALA  
VARIABLE

FIG. 3

25 ABR. 1969

~~...~~  
... ACEBO Y MODEI  
... F. Hombach...

